Monographien aus dem Gebiete der Fett-Chemie

Herausgegeben von Prof. Dr. K. H. Bauer, Leipzig

Band X

Die natürlichen Harze

von

Dr. H. Wolff-Berlin

Mit 5 Abbildungen, 4 Tafeln und 5 Tabellen.

Stuttgart
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.
1928

Die natürlichen Harz

von

Dr. H. Wolff-Berlin

Mit 5 Abbildungen, 4 Tafeln und
5 Tabellen.

Stuttgart
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b.
1928



Druck der Rapid-Druckerei m. b. H., Stuttgart.

Vorwort.

Wenn ich es unternommen habe, eine Monographie über die natürlichen Harze zu schreiben, so war ich mir bewußt, daß gegenüber den Standardwerken der Harzchemie, dem Tschirchschen Werke „Harze und Harzbehälter" und dem Dieterichschen Buch „Analyse der Harze usw." ein neues Buch über dieses Gebiet keinen leichten Stand hat. Und doch schien es nicht ganz überflüssig, den heutigen Stand der Harzforschung im Zusammenhang einmal darzustellen. Da das Tschirchsche Werk einseitig chemisch und das Dieterichsche Buch rein analytisch gerichtet ist, so glaubte ich recht zu tun, wenn ich eine Synthese dieser beiden Gesichtspunkte versuchte.

So ist denn der Hauptwert hier darauf gerichtet, den heutigen Stand der Harzchemie, der sich seit der letzten Auflage von Tschirchs Werk bedeutend verändert hat, zu schildern und die analytischen Methoden eingehend darzustellen, so daß das Buch auch als Laboratoriumsbuch gelten kann.

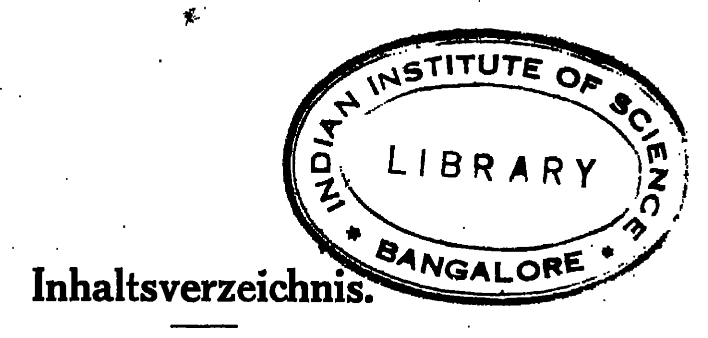
Der Gesichtspunkt, unter dem die Methoden ausgesucht wurden, war der, möglichst sichere anzugeben und lieber auf eine Vollständigkeit zu verzichten. Dabei wurde häufig eigene, in fast 25jähriger Tätigkeit auf dem Gebiet der Harz-Analyse gemachte und vielfach noch unveröffentlichte Erfahrung mit verwendet.

Schwierig war die Auswahl des hier Darzustellenden. Die Grenze zwischen Harzen und anderen pflanzenphysiologisch ähnlichen Produkten ist fließend. So wurde die Wahl danach getroffen, ob die Harze eine chemische oder praktische Bedeutung haben; auch die Harze wurden berücksichtigt, deren Verwendung früher zwar erheblich war, heute aber nur noch gering oder ganz verschwunden ist. Auch solche Harze, deren Verwendbarkeit einmal ein Gegenstand des Streites war, wurden berücksichtigt, wie die Kautschukharze, während der Kautschuk selbst und seine Genossen, wie Balata usw., nicht aufgenommen wurden, obwohl ihre nahe Beziehung zu den Harzen, zu denen Tschirch sie zählt, nicht geleugnet werden kann. Doch ist das Gebiet des Kautschuks ein so wichtiges und großes, daß man es stets lieber in Spezialwerken studieren wird.

Wenn das Buch den Kollegen als Anregung dienen kann und im Stande sein sollte, ihnen analytische Arbeiten zu erleichtern, so würde der Verfasser seine Bemühung belohnt sehen. Dankbar wird er stets sein, wenn eine positive Kritik künftig zur Abstellung von Fehlern beitragen wird.

August 1928. DER VERFASSER





Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Spezieller Teil.

I. Gymnospermae.

II. Monocotylae.

III. Dicotylae.

IV. Stocklack und Schellack.

V. Untersuchung von Harzgemischen.

VI. Der Fällungspunkt der Harze.

VII. Kapillaranalyse von Harzen und Harzgemischen.

VIII. Das Verhalten der Harze im Ultraviolettlicht der Analysenquarzlampe.

Tabellen.

Nachträge.

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Der Begriff „Harz" ist nicht leicht zu definieren. Die Eigenschaften der gemeinhin als „Harze" bezeichneten Stoffe sind so von einander abweichend, daß weder die chemische Zusammensetzung noch auch die physikalische Beschaffenheit hinreichende gemeinsame Merkmale abgibt, um als Grundlage für eine Definition zu dienen. Vielfach ist die Meinung verbreitet, daß die Harze sämtlich amorphe Körper sind. Das trifft aber nicht zu, denn eine ganze Reihe von Harzen enthält, wie z. B. die Elemiharze, so viel kristallinische Bestandteile, daß auch der amorphe Zustand nicht ein gemeinsames Kennzeichen ist.

Gemeinsam sind den Harzen nicht die Eigenschaften, sondern gemeinsam ist die Herkunft. Die Harze stellen Exkrete der Pflanzen dar, also Stoffe, die von den Pflanzen ausgeschieden werden, Stoffwechselprodukte, die aber nicht, wie die Sekrete (nach dem heute viel geübten Sprachgebrauch) dem inneren Stoffwechsel dienen, sondern ausgeschieden und abgelagert werden. Ein Teil der Harze stellt nach Tschirchs Ausdrucksweise „physiologische" Exkrete dar, also solche, die im normalen Stoffwechsel der Pflanzen erzeugt werden. Es gibt aber auch Pflanzen, die im normalen Stoffwechsel kein Harz ausscheiden, sondern dies erst dann tun, wenn sie verletzt werden. Solche Harze bezeichnet Tschirch als „pathologische" Harze.

Die Verletzung der Pflanze verstärkt auch den normalen physiologischen Harzfluß und es kommen Fälle vor, in denen das nach Verletzung entstehende pathologische Harz verschieden von dem physiologischen Harz der unverletzten Pflanze ist. Gewöhnlich wird aber nur die Menge, nicht die Art des Harzes bei der Verletzung geändert.

Ueber den Chemismus der Harzbildung ist noch so gut wie nichts bekannt. Daß die Zellulose in vielen Fällen an der Harzbildung teilnimmt, darf man wohl annehmen, da bei der Harzbildung bei vielen Pflanzen die Zellwände aufgelöst werden und an Stelle der Zelle ein Hohlraum tritt, der mit Harz angefüllt ist. Diese Art der Harzentstehung, bei der die Harzbildung mit einer völligen Auflösung der Zelle einhergeht, wird als „lysigene" Harzbildung bezeichnet.

Eine andere Art der Harzentstehung verläuft so, daß das Harz innerhalb der Zellen gebildet wird und durch die Zellwände austritt. Die Pflanzen, bei denen dies geschieht, haben gewöhnlich große Interzellularräume, also Zellücken, in die sich der Harzsaft dann ergießt. Diese Zellücken sind anfangs oft klein, erweitern sich dann entweder gleichmäßig nach allen Richtungen oder auch nur nach einer Richtung (meist Längsrichtung des Stammes) zu umfangreichen Harzgängen. Diese Art der Harzgänge, die durch Erweiterung oder Bildung von Zellücken entstehen, heißen „schizogene".

Sehr häufig finden sich beide Arten kombiniert, so daß zunächst eine schizogene Bildung von Harzbehältern eintritt, dann aber auch die Zellwand durch chemische Umwandlung verschwindet und die Erweiterung der Harzbehälter durch Auflösung der begrenzenden Zellen fortgesetzt wird. Diese kombinierte Art der Harzbildung bezeichnet Tschirch demgemäß als „schizo-lysigen".

Die Bildung des Harzbalsams vom pflanzenphysiologischen Standpunkte aus kann man nicht deutlicher und kürzer darstellen, als es Tschirch[1]), dem wir die wichtigsten Kenntnisse auf diesem Gebiete verdanken, tut. Es soll daher seine eigene Darstellung hier zitiert werden:

„Die Bildung des Harzbalsams erfolgt für gewöhnlich in schizogenen (oder schizolysigenen) Sekretbehältern, und zwar in einer besonderen sekretogenen (resinogenen) Schicht, die aus einer aus der Interzellularsubstanz hervorgehenden kolloidalen Membranschicht besteht, die den Interzellularkanal auskleidet (Tschirch). Die sezernierenden Zellen scheiden in diese Schicht nur die sekretogenen Muttersubstanzen ab, die in der sekretogenen Schicht zum Sekret verarbeitet werden. Hier leistet also eine mit dem Plasmaleib der Zellen nicht in Verbindung stehende Membranpartie chemische Arbeit. Ihre Struktur gleicht aber insofern der des Plasmas, als auch Wabenstruktur zu beobachten ist.

Die sekretogene Schicht ist in einer Phase ihrer Entwicklung stets als Koryzomembran, d. h. als eine weiche quellbare Schleimmembran vorhanden, die nach Entfernung des Sekretes beliebig oft zum Quellen oder Kontrahieren gebracht werden kann. In den Fällen, wo sie lange weich und quellbar bleibt, fließt sie beim Anschneiden des Organes mit aus und mischt sich dem Sekret bei. Alsdann tritt das Sekret als Gummiharz aus (Asa foetida, Galbanum, Ammoniakum, Gummigutt, Japanlack). Nimmt sie jedoch frühzeitig eine derbe Beschaffenheit an oder geht sie gar zum Teil zugrunde, so fließt das Sekret als gummifreier Balsam aus (Koniferenterpentine). Da wir in dem Gummi der Gummiharze stets reichliche Mengen von Enzymen finden, sind wir berechtigt anzunehmen, daß die Sekretbildung in der sekretogenen Schicht unter dem Einfluß von Enzymen erfolgt.

Nicht die Funktion einer Membranschicht ist die Entstehung der Milchsäfte, die als Inhalt von Milchröhren in den Pflanzen auftreten und die chemisch denn auch von den echten Sekreten stark abweichen."

[1]) Tschirch, in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 10, Heft 3, S. 591.

Es möge ferner das Resultat der Untersuchung von Faust[2]) und Dufrénoy[3]) hier Platz finden: Das Harz von Balsamorrhiza sagittata erscheint bereits im Prokambium des Embryos. In älteren Pflanzen von Balsam. sagitt. und Parthemium erscheint es nicht nur in diesen Behältern, sondern auch im jungen Holz, in den Markstrahlen, im Kambium und Meristem, wie überhaupt im lebenden Gewebe. In dialysierbarer Form wandert es durch die Markstrahlen nach den Harzbehältern, wo es sich in Form von Harzsäure aufspeichert. In Balsamorrhiza sagittata kommt das Harz zusammen mit Kohlehydraten vor, weshalb Faust und Wiesner annehmen, daß das Harz aus den Kohlehydraten entsteht. Das Harz ist als ein Abfallprodukt aufzufassen, das der Pflanze schädlich ist.

Vielfach war die Annahme zu finden, daß die Harze sekundäre Produkte sind und zwar Oxydationsprodukte der ätherischen Oele. Diese Ansicht läßt sich aber kaum aufrecht erhalten. In bestimmten Fällen hat sie sich jedenfalls als irrig erweisen lassen, wie bei den Terpentinen, bei denen man sich die Harzsäuren als Oxydationsprodukte des Terpentinöls dachte. Tschirch hat aber gezeigt, und es ist auch von anderer Seite bestätigt, daß bei Oxydation von Terpentinöl zwar harzige Produkte entstehen, aber keine Säuren, sondern indifferente Stoffe, die den „Resenen" ähneln. F. Henrich[4]) fand allerdings, daß bei einem Terpentinöl, das über 3 Jahre bei beschränktem Luftzutritt aufbewahrt war, sich erhebliche Mengen von säureartigen Bestandteilen und weniger „Resene" gebildet hatten.

Jedenfalls ist wohl kaum ein Zweifel vorhanden, daß Beziehungen zwischen den Terpenen und den Harzen bestehen, wenn sie auch mehr indirekter Natur sind. Man wird wohl für beide eine analoge Entstehungsweise annehmen und sie auf die gleichen Ausgangsprodukte zurückführen dürfen. Man darf ferner wohl den Schluß ziehen, daß es sich hierbei um Abbaustoffe der Zellulose handelt. Dies deshalb, weil die Bildung der Harze mit einer Auflösung von Zellulose verknüpft ist. Wenigstens ist dies bei der lysigenen Entstehung von Harzbehältern der Fall (s. a. S. 1). Da auch der Inhalt der Zellen Kohlehydrate enthält und die Harze ausschließlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, also den Elementen der Kohlehydrate, so liegen diese Beziehungen der Harze zu den Kohlehydraten nahe. Als Ausnahme wird man wohl diejenigen Balsame und Harze ansehen müssen, bei denen noch andere Elemente vertreten sind, wie z. B. Schwefel bei

[2]) Faust, Bot. Gaz. 1917, 491.
[3]) Dufrénoy, Rev. gén. d. Scienc. 1918, 3, 196.
[4]) F. Henrich, Ztschr. f. ang. Ch. 1921, 363.

Asa fötida. Hier kann man sich vorstellen, daß bei
Bildung auch Abbauprodukte von Eiweißkörpern mit-
irkt haben. Der Schwefelgehalt des Bernsteins ge-
aber nicht hierher, da man auch schwefelfreie Bern-
ne kennt und die Annahme von Tschirch wohl ge-
tfertigt erscheint, daß der Schwefel in den Bernstein
aus der Umgebung hineingelangt ist.

Weiter ist auch ein Zusammenhang zwischen den Har-
und Kautschuk als wahrscheinlich anzusprechen. Auf
einen Seite finden wir Harze und harzartige Stoffe als
Begleiter des Kautschuks, die man ja auch geradezu
„Kautschukharze" bezeichnet. Auf der anderen
finden wir häufig in den sogen. Gummiharzen Kaut-
k als Begleitstoff. Auch konnte aus Kautschuk und
Harzen der gleiche Bestandteil, das Amyrin, isoliert
den.

Es ist also anzunehmen, daß enge Beziehungen zwi-
n Kohlehydraten einerseits und den Terpenen, den Harz-
en und dem Kautschuk andererseits, bestehen.

Der bekannte Kautschukforscher Harries hat auch
its eine Hypothese aufgestellt, die diese Beziehungen
tellt. Er nimmt an, daß die Kohlehydrate zunächst
Pentadinylrest abgebaut werden, der dann durch Poly-
sation in Kautschuk und durch Oxydation in Harz-
en übergeht.

Eine andere und, wie man wohl sagen darf, exaktere
wahrscheinlichere Vorstellung hat in allerjüngster Zeit
bedeutende Harzforscher O. Aschan[5]) aufgestellt, die
ausführlicher wiedergegeben werden soll.

Daß zwischen den Bitterstoffen und den Harzen Bezie-
en bestehen, wurde von verschiedenen Seiten, beson-
von Tschirch ausgesprochen. Tschirch hat auch
Sandarak eigentümliche Umwandelungen eines Be-
lteiles dieses Harzes beobachtet, die diese Annahme
icht unwahrscheinlich erscheinen lassen (näheres s. bei
arak).

Einen interessanten Beitrag zur Bedeutung der Harze
usgangsprodukt für andere Naturstoffe hat E. Hentze[6])
fert. Er gibt an, daß sich auf einem Gute zwischen
und Magdeburg aus dem Harz von Kiefernwurzeln
chstens 60—70 Jahren, sowohl feste, wie flüssige Stoffe
det hätten, die den Komponenten des Erdöls nahe zu
n scheinen.

Eine sehr interessante Hypothese über die Bildung der
säuren hat, wie bereits erwähnt, in jüngster Zeit

Aschan, Chem. Ztg. 1925, 689.
Hentze, Petroleum 1921, 1921.

O. Aschan[7]) aufgestellt. Er geht davon aus, daß zwischen den Koniferen-Harzsäuren und den Terpenen völliger Parallelismus besteht.

Die Terpene liefern Nitrosochloride $C_{10}H_{16}\langle{}^{NO}_{Cl}$, die Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2\langle{}^{NO}_{Cl}$. Die Nitrosoverbindungen sind $C_{10}H_{16}$: NOH bezw. $C_{20}H_{28}O_2$: NOH, die Nitrosite und Nitrosate haben die Formeln $C_{10}H_{16}\langle{}^{NO}_{O.NO}$ und $C_{10}H_{16}\langle{}^{NO}_{O.NO_2}$ bei den Terpenen. Bei den Harzsäuren tritt an Stelle von $C_{10}H_{16}$ nur die Gruppe $C_{20}H_{30}O_2$.

Die Entstehung der Terpenkohlenwasserstoffe denkt Aschan sich nun durch Kondensation von Isopren-Molekülen, wobei er die Tatsache zugrunde legt, daß Dipenten, bzw. ein neues isomeres Terpen neben Kautschuk entsteht, wenn Isopren stark erhitzt wird oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt.

Die folgenden Formelbilder veranschaulichen die Bildung von Dipenten und einem Kohlenwasserstoff vom Diterpentypus aus 2 bzw. 4 Molekülen Isopren.

2 Mol. Isopren → Dipenten

Setzt man nun an Stelle eines Isoprenmoleküls im letzten Falle ein Molekül α-Vinakrylsäure, so würde man eine Harzsäure erhalten, die der von Virtanen aufgestellten Formel der Pinabietinsäure sehr ähnelt, wie die folgenden Formelbilder zeigen:

---

[7]) O. Aschan, Chem. Ztg. 1924, S. 149.

2 Mol. Isopren + 2 Mol. Vinylakrylsäure → → Pinabietinsäure nach Virtanen

Das zu dieser Synthese nötige Isopren könnte nach Ansicht Aschans leicht durch eine Aldolkondensation von Azeton und Azetaldehyd zustande kommen, die bekanntlich nach den Untersuchungen von Neuberg bei der Gährung von Zuckerarten (und nach Aschan wohl auch bei anderen enzymatischen Spaltungen) auftritt. Die Kondensation würde dann zunächst ein Glykol entstehen lassen, das durch Wasserabspaltung, die ja bei vielen biologischen Prozessen leicht eintritt, Isopren ergeben würde, wie die folgende Formulierung zeigt. Das Isopren würde dann „in statu nascendi“ in dem genannten Sinne zu Terpenen oder Harzsäuren polymerisiert werden, oder auch Kautschuk entstehen lassen.

$$(CH_3)_2CO + CH_3{-}CHO \rightarrow (CH_3)_2C(OH){-}CH_2{-}CHO \longrightarrow (CH_3)(CH_2{=})C{-}CH{=}CH_2$$

Die Bildung von α-Vinylakrylsäure stellt sich Aschan, wie folgt vor. Er geht davon aus, daß Brenztraubensäure ein bekanntes Zwischenglied bei Gärungsreaktionen ist[8]). Diese wird nun zunächst mit Azetaldehyd kondensiert. Enzymatische Reduktion würde diese in α-Methyldioxybuttersäure überführen. Doppelte Wasserabspaltung läßt dann aus dieser die Bildung von Vinylakrylsäure zu:

[8]) Neuberg, Pflanzenchemie 1908, 212.

CH_3 $COOH$		CH_3 $COOH$		CH_3 $COOH$		CH_2 $COOH$
CO		COH	$+ H_2$	COH	$- 2H_2O$	C
+	→	|	→	|	→	|
CH_3		CH_2		CH_2		CH
|		|		|		‖
CHO		CHO		CH_2OH		CH_2
				α-Methyldioxybuttersäure		α-Vinylakrylsäure

Man kann wohl sagen, daß diese Anschauungen von Aschan eine recht beachtliche Hypothese darstellen. Sie kennzeichnet deutlich die gegenseitigen Beziehungen von Terpenen, Harzsäuren und Kautschuk und macht die Ableitung dieser Stoffe einerseits von den Zuckern verständlich, andererseits von der Zellulose, die ja bei der „lysigenen" Harzbildung als Material für die Harzbildung dient.

G. Dupont[9]) stellt eine andere Hypothese über den Ursprung der die Koniferenharze bildenden Terpene und der kristallisierenden Säuren auf, die allerdings dem Verfasser dieses zu einfach zu sein scheint, um wahr zu sein: Unter der Annahme, daß nach Köhler[10]) die Harzsäuren aus einem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ entstehen, der von den resinogenen Zellen sezerniert wird, stellt Dupont folgende Bruttoformel auf:

$$3\,C_{10}H_{16}O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O + C_{10}H_{16}$$

wobei $C_{10}H_{16}$ durch fermentative Reduktion des Aldehyds entsteht und der freiwerdende Sauerstoff 2 Mol. des Aldehyds oxydiert. Nach dieser Gleichung müßten auf 31 % Terpentinöl 69 % Harzsäure im Reaktionsprodukt zugegen sein. Diese Werte stimmten mit den in Koniferenharzen gefundenen Verhältnissen gut überein.

Da das aus Pinus maritima gewonnene Terpentinöl 70 % Pinen und 30 % Nopinen enthält, so muß der ursprüngliche Aldehyd aus 2 isomeren Formen bestehen, die Dupont durch die Formel PHO und NHO kennzeichnet, deren Menge 70 % bzw. 80 % sein müßte. Daraus würden dann wieder vier Harzsäuren sich ergeben nach Schema $PPO_2 = 49$ %, $NPO_2 = 21$ %, $PNO_2 = 21$ %, $NNO_2 = 9$ %. Dupont vergleicht damit die Ergebnisse seiner Untersuchungen über Galipot aus Pinus maritima, bei denen er folgende Harzsäuren isolierte[11]):

Dextropimarsäure 11 %, Lävopimarsäure 21 %, Abietinsäure 68 %. Die Dextropimarsäure würde nach Ansicht Duponts der Form NNO_2, die Lävopimarsäure PNO_2 entsprechen und die Abietinsäure den beiden anderen. Die Pimarsäuren dürften sich demnach nur in solchen Harzen finden, die relativ reich an Nopinen sind, eine Forderung,

---

[9]) G. Dupont, Compt. rend. 178, 1650.
[10]) Köhler, J. f. prakt. Ch. 85, 523.
[11]) G. Dupont, Compt. rend. 172, 923.

die sich mit den tatsächlichen Befunden deckt. Pinus laricio z. B., dessen Harz arm an Nopinen ist, liefert auch wenig Pimarsäure, die Aleppokiefer, deren Terpentinöl nur Pinen liefert, enthält nur eine Säure, die mit der aus Pinus laricio erhaltenen Abietinsäure identisch ist.

Die chemische Erforschung der Harze.

Es ist nicht verwunderlich, daß die Harze gerade zu den ersten Produkten gehören, die einer chemischen Untersuchung unterworfen wurden. Haben doch seit ältesten Zeiten diese Naturprodukte eine höchst bedeutende Rolle in der Heilkunde und im Kultus (zum Räuchern, Einbalsamieren usw.) gespielt. Man braucht sich ja nur an die besondere Erwähnung zu erinnern, die „Weihrauch und Myrrhen" neben Gold bei den Geschenken der „heiligen drei Könige" erfahren haben.

Die Behandlung der Harze erfolgte zuerst mit dem Hauptmittel der ältesten Chemie, der trockenen Destillation. Diese Behandlung ergab denn auch die Ursache zur Entdeckung einer größeren Zahl von chemischen Verbindungen, die den Ursprung ihrer Entdeckung im Namen tragen, wie die Benzoesäure, die Bernsteinsäure u. a. m.

Auf die historische Entwicklung der Harzchemie soll hier nicht näher eingegangen werden. Tschirch hat in vorbildlicher Weise in seinem Werke „Harze und Harzbehälter" dieses Thema ausführlich behandelt. Hier sollen nur die für den heutigen Stand wichtigen Methoden einer kurzen Erörterung unterzogen werden. Die älteren Methoden sind meistenteils recht gewaltsame, so daß die isolierten Bestandteile der Mehrzahl nach nicht unmittelbare Harzbestandteile sondern Abbauprodukte derselben darstellen. Dies war der Gesichtspunkt, von dem Tschirch ausging, als er systematisch nach ein und derselben oder wenigstens nur verhältnismäßig wenig abgewandelten und dem jeweiligen Harz angepaßten Methodik die Harze untersuchte. Das Hauptziel war eine möglichst schonende Behandlung, um leicht veränderliche Bestandteile in ihrer ursprünglichen Form zu erhalten. Wenn man auch annehmen darf, daß Tschirchs Ergebnisse sich, wie schon in vielen Fällen, nicht völlig bestätigen werden, so ist doch diese Behandlungsweise für die Entwicklung der Harzchemie von solcher Bedeutung gewesen, daß sie eine kurze Würdigung verdient, zumal wir in sehr vielen Fällen genötigt sind, die Tschirch'schen Ergebnisse als die einzigen vorliegenden zu notieren, selbst da, wo diese Ergebnisse unsicher, wenn nicht sogar unwahrscheinlich sind.

1. Tschirchs Methode.

Die Methode, nach der Tschirch eine große Reihe von Harzen untersucht hat, ist zwar bei den einzelnen Harzen deren Eigenart vielfach angepaßt, doch kann man sie im Prinzip etwa folgendermaßen darstellen:

Das Harz wird zunächst durch Lösen und Umfällen in ein sogenanntes „Reinharz" umgestaltet. Wo angängig, wird in Alkohol gelöst und in Wasser gegossen, das dann bereits Bitterstoffe und andere wasserlösliche Bestandteile aufnimmt.

Das Reinharz wird in Aether gelöst (gegebenenfalls in einen ätherlöslichen und einen unlöslichen Anteil getrennt, der dann für sich ähnlich verarbeitet wird, indem Alkohol-Aether als Lösungsmittel benutzt wird). Die Lösung wird dann nacheinander erschöpfend mit sehr verdünnten Lösungen von Ammonkarbonat, Soda und schließlich mit Kalilauge behandelt. Dadurch werden die freien Säuren ausgezogen und zugleich in verschiedene Fraktionen zerlegt. Die so gewonnenen Harzsäuren werden dann einer weiteren Trennung unterworfen und zwar so, daß zunächst versucht wird, sie zur Kristallisation zu bringen. Die von den kristallisierenden Säuren abfallenden Mutterlaugen werden nach Ersatz des Lösungsmittels durch Alkohol mit alkoholischer Bleiazetatlösung gefällt und in Säuren mit alkohollöslichen und alkoholunlöslichen Bleisalzen zerlegt. Diese Säuren sind gewöhnlich nur amorph erhalten worden.

Die von den freien Säuren befreiten ätherischen Lösungen enthalten dann noch Harzalkohole, Ester, indifferente Stoffe und ätherisches Oel. Das letztere läßt sich durch Wasserdampfdestillation entfernen, die Harzalkohole lassen sich oft durch konzentrierte Kalilaugen als feste Kaliverbindungen ausscheiden (sie gehen zum Teil auch schon in den oben geschilderten Auszug mit verdünnter Kalilauge über und können dann dort ebenso isoliert werden). Die Ester endlich werden verseift und Harzsäuren und Alkohole, die dabei resultieren, durch Lösen in Aether und Extraktion der Lösung mit Alkalilösungen getrennt.

Die indifferenten Stoffe, die durch Alkali nicht angegriffen werden und die nach Entfernung aller übrigen Bestandteile in den ätherischen Lösungen zurückbleiben nennt Tschirch „Resene". Sie lassen sich weder azetylieren noch benzoylieren. Ihre Natur ist völlig unbekannt.

Die Säuren, die in den Harzen gefunden wurden, sind entweder aromatische Säuren, wie Zimtsäure, Benzoesäure, Parakumarsäure, oder kompliziertere eigentliche „Harzsäuren" oder „Resinolsäuren" nach Tschirchscher Nomenklatur.

Die Alkohole sind z. T. aromatische Alkohole, gewöhnlich aber spezifische „Harzalkohole“ oder „Resinole“. Sie sind sehr häufig gut kristallisiert erhalten worden. Dagegen ist eine besondere Klasse der Harzalkohole, die sich durch Eigenfärbung und eine gerbstoffähnliche Reaktion, besonders mit Eisenchlorid, auszeichnen, bisher nur amorph dargestellt worden. Tschirch nennt sie „Resinotannole“. In einigen Fällen ist die schon von Tschirch ausgesprochene Vermutung bestätigt worden, daß es sich bei diesen Stoffen, deren Einheitlichkeit, wie die aller amorph erhaltenen Harzbestandteile, noch recht fraglich ist, um sekundäre Produkte, wohl Oxydationsprodukte der „Resinole“ handelt.

Die Ester der Harzsäuren mit Alkoholen oder der aromatischen Säuren mit Harzalkoholen nennt Tschirch „Resine“.

Es mögen zunächst diejenigen wichtigsten Bestandteile der Harze angeführt werden, deren Art etwas näher erforscht und bei einzelnen auch völlig aufgeklärt wurde, einer eingehenden Besprechung unterzogen werden.

Die wichtigsten aromatischen Säuren:

Benzoesäure, $C_6H_5.COOH$, wurde in Peru- und Tolubalsam, in einigen Benzoesorten (vor allem Siambenzoe) und im ostindischen Drachenblut gefunden.

Benzoylessigsäure, $C_6H_5.CO.CH_2COOH$, im Drachenblut (ostind.)

Salizylsäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, im Ammoniakharz.

Zimtsäure, $C_6H_5.CH:CH.COOH$, im Tolubalsam, Perubalsam, Styrax, Sumatrabenzoe und im gelben Akaroid.

Parakumarsäure, C_6H_5 OH (1) CH: CH.COOH (4) im Akaroidharz (gelb und rot).

Ferulasäure, $C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\ O.CH_3\ (2)\\ CH:CH.COOH\ (4)\end{cases}$

und Umbellsäure $C_6H_3\begin{cases}OH\ (1)\\ OH\ (3)\\ CH:CH.COOH\end{cases}$

in Asa foetida, letztere auch im Galbanum und Sagapeharz.

2. Die Harzsäuren.

Außer den oben genannten aromatischen Säuren enthalten viele Harze sogenannte „Harzsäuren“. Unter Harzsäuren oder Resinolsäuren verstehen wir hochmolekulare Karbonsäuren, die nur in den Harzen gefunden werden und

meistens frei in ihnen vorkommen. Die Konstitution der meisten Säuren ist noch völlig unbekannt, bei keiner ganz aufgeklärt. Ja, man kann sagen, daß bei manchen durchaus nicht feststeht, ob es sich auch tatsächlich um Karbonsäuren handelt, da oft die Salzbildung der einzige Anhalt für diesen Schluß ist. Daß dies trügerisch sein kann, beweist das Beispiel des Japanlacks, dessen Hauptbestandteil, das Urushiol, früher für eine Säure gehalten wurde.

Am besten studiert sind die Koniferenharzsäuren und die den Hauptbestandteil des Kolophoniums bildenden Abietinsäuren. Die Schwierigkeit der Konstitutionsbestimmung dieser Koniferenharzsäuren wird vergrößert durch ihre Neigung zur Isomerisation, die, wie wir sehen werden, schon durch kleine Säuremengen und bei relativ gelindem Erhitzen vor sich geht. Da auch infolge der Eigenschaft, mit anderen Körpern Mischkristalle zu bilden, die Reinigung durch fraktionierte Kristallisation undurchführbar ist, finden sich viel Widersprüche in der früheren und auch der neueren Literatur, verursacht durch Untersuchungen an nicht einheitlichem Material.

Sicher ist, daß die Koniferenharzsäuren und ihre Umwandlungsprodukte (z. B. im Kolophonium) Karbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$ sind.

Bei der Betrachtung der Koniferenharzsäuren dieses Typus wollen wir von den primären Harzsäuren ausgehen, also denen, die aus den Harzen ohne Isomerisation oder sonstige Veränderung gewonnen wurden. Solche primären Harzsäuren stellen die Pimarsäuren dar und zwar die von Vesterberg[12]) zuerst rein dargestellte Dextropimarsäure und die vom gleichen Verfasser[13]) aufgefundene Lävopimarsäure. Beide wurden im Galipot gefunden, sind aber nicht, wie man aus dem Namen schließen könnte, optische Antipoden, da sie sich durch den Grad der optischen Aktivität und die Kristallform unterscheiden.

Die Dextropimarsäure kristallisiert aus Aether in tafelförmigen Kristallen vom Schmp. 211/212°, ist luftbeständig und kann im Vakuum unverändert destilliert werden. Die gesättigte Lösung in 98%igem Alkohol (S = 3,8 bei 15°) hatte $[\alpha]D = +72{,}5°$. Die Destillation mit Schwefel lieferte einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, der sich zu einem o-Chinon oxydieren ließ und vermutlich der Phenanthrenreihe angehört[14]).

[12]) Vesterberg, Ber. dtsch. Ch. Ges. 1885, 3331; 1886, 2167; 1905 4125; 1907, 122; s. a. Tschugaeff und Teearu, ebenda 1913, 1769; Henze, ebenda 1916, 1622; Dupont, Bulletin Soc. Chim. Franc. 1921, 718.

[13]) Vesterberg, Ber. 1887, 3248.

[14]) Ruzicka und Balas, Helv. Chim. Acta 1923, 677.

Die Lävopimarsäure konnte, nachdem Vesterberg sie aufgefunden hatte, lange nicht wieder erhalten werden, bis sie Köhler[15]) wieder im Winterharz einer Rottanne auffand, das fast ausschließlich aus dieser Säure bestand. Köhler stellte die außerordentliche Empfindlichkeit dieser Säure fest, die durch Erhitzen zu Säuren vom Abietinsäure-Charakter (von ihm als Kolophonsäure bezeichnet) isomerisiert wird. Diese Umwandlungsprodukte zeigten eine viel geringere Drehung, ja eines gar keine. Dupont[16]) bestätigte dies und zeigte ferner, daß schon Temperaturen über 60° Isomerisation bewirken und ebenso jede Säure.

Lavopimarsäure kristallisiert in langen sphenoidisch-hemiedrischen Prismen des rhombischen Systems. Der Schmp. (unscharf infolge eintretender Isomerisation!) ist 148/151°. Alkohol (98%ig) nimmt bei 15° etwa den zehnten Teil auf. $[\alpha]D = -280{,}5^{\circ}$ $(c = 1{,}48)$.

L. Ruzicka, R. Balas und F. Vilim[17]) untersuchten Lävopimarsäure aus Galipot. Durch Hydrieren entstand ein Gemisch von Dihydrosäuren, die gegen Kaliumpermanganat und Brom gesättigt erscheinen. Bei energischer Einwirkung geht die Hydrierung jedoch weiter bis zur Bildung von Tetrahydrosäure. Es müssen also zwei Doppelbindungen vorhanden sein. Durch siedenden Eisessig wird die Säure in ein Isomeres übergeführt, das kristallographisch mit den aus amerikanischem Kolophonium und anderen Fichtenharzen enthaltenen Abietinsäuren übereinstimmt. Durch Erhitzen auf 300° wurde ein Isomeres erhalten, wie es bei gleicher Behandlung aus den genannten Harzen ähnlich erhalten wurde (Abietinsäure). Beim Dehydrieren mit Schwefel liefert Lävopimarsäure ähnliche Mengen Reten, wie die Abietinsäuren. Der durch Erhitzen erhaltene Kohlenwasserstoff stellt das gleiche Gemisch von Abietin und Abieten dar, wie es aus den Abietinsäuren des amerikanischen Kolophoniums erhalten wird.

Lävo- und Dextropimarsäure sind strukturisomer und leiten sich nach der Ansicht Ruzickas und seiner Mitarbeiter vom zweifach ungesättigten Hydrophenanthrenring ab und differieren in der Stellung der Seitenketten und vielleicht auch der Doppelbindungen. Die Abietinsäure im engeren Sinne und Lävopimarsäure sind skelettidentisch und verschieden durch Raumisomerie und vielleicht auch durch Lage der Doppelbindungen.

---

15) Köhler, Journ. f. prakt. Ch. 1912, 530, 534.
16) Dupont, Bull. Chim. Franc. 1921, 718, 727.
17) Ruzicka, Balas und Vilim, Helv. Chim. Act. 1924, 458; s. a. Ruzicka und Stoll, ebenda 1924, 271; Ruzicka und Balas, ebenda, 1923, 677.

K. Suzuki[18]) stellte aus japanischen und chinesischen Kiefernharzen die kristallisierten Harzsäuren dar. Das Harz wurde durch kochenden 65prozentigen Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil getrennt. Erster war nach dem Kochen mit Eisessig identisch mit Abietinsäure. (Schmp. 159° aus A.) S.Z. 184. Aus der Lösung wurde eine kristallinische Harzsäure — Densipimarsäure — erhalten mit der wahrscheinlichen Formel $C_{40}H_{62}O_5$. Schmp. 141° $[\alpha]D_{20}$ = — 82° (7prozentige alkohol. Lsg.). Auch diese gibt mit siedendem Eisessig Abietinsäure unter Abspaltung von Wasser. Später gibt Suzuki an, daß die oben genannte Formel für Densipimarsäure unrichtig ist. Sie entspricht vielmehr der der Abietinsäure und die wasserhaltige Verbindung $C_{40}H_{62}O_5$ wird erst bei wiederholtem Umkristallisieren aus wasserhaltigem Alkohol gebildet[19]).

Durch Einwirkung von Salzsäure in geringer Menge auf eine alkoholische Lävopimarsäurelösung erhielt Dupont[20]) ein von ihm als α-Pimarabietinsäure bezeichnetes Zwischenprodukt, das sich nicht rein darstellen ließ und das dann langsamer weiter isomerisierte. Das Endprodukt, als β-Pimarabietinsäure bezeichnet, kristallisierte in dreieckigen Tafeln (monoklin)[21] vom Schmp. 172—173°. In ca. 3prozentiger alkohol. Lösung war $[\alpha]J$ = —100,1°. In essigsaurer Lösung (2,5% Säure) war die Isomerisation in 40 Minuten beendet.

Primäre Harzsäuren scheinen auch die Sandarakopimarsäuren zu sein (Schmp. 171°) von Henry[22]) aus dem Sandarak isoliert, von Tschirch und Wolff[23]) bestätigt. Ferner eine aus dem Balsam von Pinus silvestris von Leskiewicz gewonnene Harzsäure (Schmp. 142—124° $[\alpha]D_{19}$ = — 105° (c — 9,93), die mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure eine wahrscheinlich mit β-Pimarabietinsäure identische „l-Silvinsäure" lieferte. Eine Harzsäure aus Fichtenharz (Schmp. 142—144°, $[\alpha]$ D = —138°), die durch Kochen mit Eisessig in eine Abietinsäure (Schmp. 162—164°; $[\alpha]$ D = —92°) übergeht, beschreiben Ruzicka und Schintz[24]).

G. Dupont und Desalbres[25]) untersuchten das Harz der Aleppokiefer. Sie fanden durch Lösen in Alkohol und fraktionierte Fällung und Umkristallisieren eine Harzsäure vom Schmp. 148° (gelbe Hg-Linie) — 66,2°, deren

[18]) Suzuki, J. Pharm. Soc. Jap. 1925 nach Zentr.-Bl. 1925, I., 2383.
[19]) Suzuki, ebenda Zentr.-Bl. 1925, II, 829.
[20]) Dupont, Bull. Soc. Chim. Franc. 1921, 718, 727.
[21]) Duffour, Compt. rend. 1922, 109.
[22]) Henry, Bull. Soc. Chim. Franc. 1901, 1151, 1161.
[23]) Tschirch und M. Wolff, Arch. Pharm. 1906, 702.
[24]) Ruzicka und Schintz, Helv. Chim. Act. 1923, 670.
[25]) Dupont u. Desalbres, Bull. Soc. Chim. Franc. 35, 394, 879, 890.

Na-Salz löslich in Wasser, aber mit überschüssiger Lauge fällbar ist. Die Säure wird als Aleppinsäure bezeichnet.

In alkoholischer Lösung isomerisiert sich diese Säure bei Gegenwart von Salzsäure zu α-Abietinsäure, wobei als Zwischenprodukt eine Säure (gelbe Hg-Linie = — 10,5°) entsteht, die als Aleppoabietinsäure bezeichnet wird. Diese Aleppoabietinsäure ist bereits in dem Galipot der Aleppokiefer vorhanden, ist aber offenbar ein sekundäres Produkt, so daß das Harz ursprünglich nur Aleppinsäure enthalten dürfte.

Bei der Verwirrung in der Nomenklatur der Harzsäuren erscheint ein Vorschlag von Klason und Köhler[26]) beachtenswert, welche die primären Harzsäuren der Koniferen unter dem Namen „Sapinsäuren" zusammenfassen wollen und die durch Erhitzen gewonnenen isomerisierten Säuren als „Kolophonsäuren" bezeichnen. Unter diese würden dann auch die sogenannten Abietinsäuren fallen. Als Untergruppen unterscheiden die genannten Autoren dann noch linksdrehende oder α- und rechtsdrehende oder β-Kolophonsäuren, sowie inaktive Kolophonsäuren.

Die Abietinsäuren sind im Gegensatz zu den Pimarsäuren luftempfindlich; sie färben sich durch Oxydation gelb bis braun. Bemerkenswert ist auch, daß sie sehr leicht saure Salze bilden oder, wohl richtiger gesagt, Additionsverbindungen von Neutralsalzen und freier Säure eingehen. Die früher aus Kolophonium dargestellten Abietinsäuren waren wohl stets Gemische mehrerer Säuren, da, wie schon erwähnt, die Konstanz des Schmelzpunktes bei diesen Verbindungen keine hinreichende Gewähr für Reinheit bietet.

Die erste Darstellung von Abietinsäure stammt wohl von Maly[27]), der Kolophonium zunächst mit 70prozentigem Alkohol digerierte und die erhaltenen Kristalle aus 96prozentigem Alkohol umkristallisierte. Die so gewonnene Substanz, in der späteren Literatur zum Unterschied von einheitlichen Abietinsäuren oft als „Malysäure" bezeichnet, hatte einen niedrigen Schmelzpunkt (ca. 150°).

Auch die von Flückiger[28]) dargestellte Säure hatte einen verhältnismäßig geringen Reinheitsgrad. Sie wurde durch Einleiten eines Chlorwasserstoffstromes in eine Lösung von Kolophonium in 70prozentigem Alkohol erhalten.

---

[26]) Klason und Köhler, J. prakt. Ch. 1906, 344.

[27]) Maly, J. f. Chem. 1861, 390; s. a. Mach, Monatsh. f. Chem. 1893, 187, 1894, 627.

[28]) Flückiger, J. f. prakt. Chem. 1867, 239.

Fonrobert und Pallauf[29]) beobachteten, daß man mit niedriger molekularen und niedriger siedenden Lösungsmitteln bessere Ausbeuten und reinere Harzsäuren erhält. Durch Lösen von Kolophonium in der gleichen Gewichtsmenge Azeton bekamen sie schon nach zwei Tagen über 50 % Ausbeute an Rohsäure, die nach dem Umkristallisieren den Schmp. 165° zeigte.

P. Levi[30]) gewann Abietinsäure durch Vakuumdestillation des Kolophoniums. Diese Säure hatte den Schmp. 185°. Weniger rein (vielleicht mit Fonroberts und Pallauf Säure identisch?) war zweifellos die Abietinsäure von Johannson[31]), der Kolophonium mit überhitztem Wasserdampf destillierte, die überdestillierte Säure in ihr Alkalisalz überführte und aus dessen Lösung wieder mit Mineralsäure fällte. Die Säure schmolz bei 168--173°.

Eine sehr reine Abietinsäure stellte auch Steele[32]) durch mehrstündiges Kochen von Kolophonium mit Eisessig dar. Der Schmp. war etwa 165° und die optische Aktivität, $[\alpha]D_{20} = -80°$ (in absolut-alkoholischer Lösung), verhältnismäßig hoch.

Sehr eingehend ist die Pinabietinsäure von O. Aschan untersucht worden, die er aus dem Tallöl, einem Abfallprodukt aus der Zellulosefabrikation, gewonnen hatte. Die Säure wurde durch Zersetzung des Natriumsalzes mit CO_2 gereinigt, wobei eine Verbindung $C_{20}H_{29}O$ Na + $3C_{20}H_{30}O_2$ erhalten wurde. Durch Kristallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Eisessig wurde die Pinabietinsäure in kleinen Prismen erhalten.

Die Pinabietinsäure wird von Aschan als identisch mit der Abietinsäure von Levy (s. o.) angesehen und zwar auf Grund sehr eingehender Arbeiten und der Gleichheit der Nitrosite und anderer Verbindungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Um Ordnung in die verschiedenen und nicht konsequent durchgeführten, oft irreführenden Bezeichnungsweisen der Koniferenharzsäuren zu bringen, hat Aschan einen Vorschlag zu einer systematischen Einteilung gemacht. Die von ihm aufgestellte Tabelle sei hier wiedergegeben.

---

[29]) Fonrobert und Pallauf, Farbenztg. 1926, Jg. 31, 1848.
[30]) P. Levi, Ztschr. ang. Ch. 1905, 1789.
[31]) Johannson, Centrbl. 1918, II, 1028.
[32]) Steele, J. Am. Soc. 1922, 1333.

Einteilung und Bezeichnung der Säuren	Luftbeständigkeit	Additionsfähigkeit	Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln	Schmelzpunkt
A. Natürliche Harzsäuren				
1. Pimarsäuren	beständig	2 H-Atome (Pt-Katalysator)	schwer lösl.	hoch bei Dextro-, mittlerer bei Lävopimarsäure
2. Sapinsäuren				
a) Pininsäuren (im ursprünglichen Terpentin)	sehr unbeständig	nicht untersucht	sehr leicht löslich	niedrig
b) Isopininsäure (in schwach erhitztem Kolophonium)	sehr unbeständig	nicht untersucht	sehr leicht löslich	niedrig
B. Kolophonsäuren				
(entstehen beim Erhitzen von Sapinsäuren)				
1. Isopimarsäuren (bei etwa 200°, bei höherem Erhitzen leicht veränderlich)	unbeständig	2H und 4H	zieml. leicht, heiß leicht löslich	mittlerer, etwa 150-160°
2. Abietinsäuren (bei etwa 250°, beim Erhitzen nicht isomerisierbar)	unbeständig	Nur 2H u. 2Br u. 2 HBr (unter Umlagerung)	auch heiß ziemlich schwer lösl.	hoch, gegen 200°
C. Sylvinsäuren				
(entstehen bei chemischer Einwirkung aus anderen Harzsäuren)				
1. eigentliche Sylvinsäuren (durch HCl oder H_2SO_4)	beständig	4 H u. 4 OH	relativ schwer	zieml. hoch
2. Isosylvinsäuren (bei Abspaltung von Halogenwasserstoff oder Wasser aus den entsprechenden Additionsverbindungen anderer Harzsäuren).	unbekannt	nicht untersucht	relativ leicht löslich	niedrig

3. Konstitution der Abietinsäuren.

Die Konstitution dieser am meisten untersuchten Harzsäuren ist noch keineswegs völlig aufgeklärt. Als gesichert kann gelten, daß es sich um wahre Karbonsäuren handelt[33]). Sie geben mit Phosphorpentachlorid Säurechloride, die beim Kochen in Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd und einen den Säuren zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zerfallen. Die Pinabietinsäure zerfällt schon bei der Destillation unter normalem Druck in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff:

$$C_{20}H_{30}O_2 = CO + H_2O + C_{19}H_{28}$$

Bei katalytischer Hydrierung[34]) nehmen die Pimarsäuren, die ja Isomere der Abietinsäuren sind, bis zu 4 H-Atome auf. Da auch das optische Verhalten bei den Abietinsäuren auf das Vorhandensein von zwei Doppelbindungen deutet, so muß in dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff ein Dreiringsystem mit zwei aktiven Doppelbindungen vorliegen, von denen eine oft schwer reagiert. Ferner ist beim Destillieren von Harzsäuren mit Schwefel die Entstehung von Reten durch verschiedene Forscher nachgewiesen worden[35]), wie auch Reten im Harzöl gefunden wurde.

Es liegt daher die Annahme nahe, daß die Abietine (wie heute die Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{28}$ genannt werden) Abkömmlinge des Retens sind, das als 1-Methyl-7-Isopropyl-phenanthren erkannt ist[36]). Die Tatsachen, daß sich aus dem Pinabietin beim Erhitzen mit Schwefel Reten bildet und bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Trimellitsäure entsteht, lassen sich nach Virtanen[37]) nur erklären, wenn in dem Abietin ein endständiger Benzolkern vorhanden ist, der gleichzeitig die Isopropylgruppe enthält. Es würde also ein Oktohydromethylreten vorliegen, bei dem die Stellung der Methylgruppe noch unbestimmt ist. Diese Konstitution gibt die folgende Formulierung wieder, bei der * die (wahlweise) Stellung der zweiten Mittelgruppe bezeichnet:

---

33) Fahrion, Ztschr. ang. Ch. 1901, 1224; Easterfield und Bagley, J. Am. Chem. Soc. 1904, 1240; Virtanen, Ann. 1921, 208; Ruzicka und Schinz, Chim. Helv. Act. 1923, 837.

34) Ruzicka und Meyer, Helv. Chim. Act. 1922, 524; Ruzicka und Schinz, ebenda 1923, 670; Ruzicka, Balas und Viline, ebenda 1924, 468; s. a. Vesterberg, Ber. 1886, 2174; Virtanen, Ann. 1921, 161, 197; Madinaveitia, Zentrbl. 1923, III, 759.

35) Kelbe, Ber. 1878, 2174; Tschirch, „Harze und Harzbehälter" 2. Aufl. S. 684 ff.; Virtanen, Levi, Ruzicka und Meyer, a. a. O.

36) Bucher, J. Am. Chem. Soc. 1910, 374.

37) Virtanen, Ann. 1921, 150; s. a. Ruzicka, Schinz und Meyer, Helv. Chim. Act. 1923, 1079.

```
           C3H7
            |
            C
         //   \\
       HC       CH
       ||        |
       HC        C
         \     //  \
           C        CH2
           |         |
         *HC        CH2
          /  \     /
      H2C      CH*
       |        |
      H2C      CH.CH3
         \     /
           CH2
```

K. Vesterberg und E. Borge[38]) haben Kolophonium (1 kg) mit Ni-Bimsstein (5 g Ni) langsam destilliert. Das erhaltene Harzöl enthielt nur sehr wenig Leichtöl und destillierte fast ganz zwischen 300—400°. Die Hauptfraktion zwischen 335 und 375° wurde bei 14—15 mm Druck in vier Fraktionen zwischen 175—230° zerlegt. Aus der vierten Fraktion kristallisierte etwas Reten aus. Aus den beiden ersten Fraktionen, die die Liebermannsche Cholesterol-Reaktion gaben und Jod absorbierten (Jodzahl erst nach zwei Stunden konstant), wurden bei der Destillation unter 1 mm Druck reichliche Mengen von zwei Produkten mit folgenden Konstanten erhalten:

	I	II
Kochpunkt (758) korr.	323°	331°
„ (1)	142—143°	145—148°
d 20/4	0,9686	0,9822
n_{20}^{D}	1,5370	1,5474
$[\alpha]^{D}$ (in Benzol)	— 48,43°	— 53,01°

I dürfte reines Retenoktohydrür, $C_{18}H_{26}$, und identisch oder isomer mit der von Virtanen[39]) beschriebenen Verbindung sein, das zweite ist wahrscheinlich ein Gemisch von $C_{18}H_{26}$ und $C_{18}H_{24}$. Die Reaktionsgase enthielten keinen Wasserstoff, sondern neben wenig schweren Kohlenwasserstoffen reichlich CO_2 und noch mehr CH_4, wodurch die Auffassung gestützt wird, daß im Produkt I die Verbindung $C_{18}H_{26}$ und nicht $C_{19}H_{28}$ vorliegt.

An Stelle der erwarteten Dehydrierung ist demnach eine bemerkenswert glatte Zersetzung der Abietinsäure eingetreten, offenbar hauptsächlich im Sinne der Gleichung:

$$C_{20}H_{30}O_2 = C_{18}H_{26} + CH_4 + CO_2$$

Die Bildung der geringen Reten-Mengen und der hochsiedenden Anteile des Harzöles ist wahrscheinlich einer inneren Oxydation unter Abspaltung von CO und H_2O zuzuschreiben.

[38]) Vesterberg und Borge, Lieb. Ann. 440, 305 (1924).
[39]) Virtanen, Ber. 53, 1880 (1920).

Eine andere Konstitution kommt nach Virtanen (a. a. O.) aber der Pinabietinsäure zu. Bei der katalytischen Hydrierung war es nur möglich, 2 H-Atome zu einer Dihydro-Pianbietinsäure (Schm. P. 170—175°) anzulagern. Aus dieser Tatsache und den Spaltungsreaktionen der Pinabietinsäure leitet Virtanen dann ab, daß diese Säure einen Vierring mit Brückenbindung (nach Art der Terpene) enthalten muß, wobei Karboxylgruppe, Doppelbindung und Brückenbindung im gleichen Sechsring liegen, wie die Isopropylgruppe. Der Pinabietinsäure schreibt er daher die Formulierung zu:

```
            C3H7
             |
             C
     H2C  /  |  \  C—COOH
     H2C  \  |  // C
              C        \
              |         CH2
          H3C—C         CH2
            /   \      /
         H2C      CH
          |        |
         H2C       CH—CH3
             \   /
              CH2
```

Aschan[40]) hat dann weiteres Material zur Bestätigung geliefert und außerdem durch Reaktionsprodukte mit Nitrosylchlorid, Stickstofftri- und -tetroxyd erwiesen, daß die Pinabietinsäure mit der Abietinsäure von Levy (s. o.) strukturell identisch sein muß, ohne die Möglichkeit einer Stereoisomerie auszuschließen.

Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß auch andere und nicht ganz unbegründete Vorstellungen für die Struktur der Abietinsäure geltend gemacht wurden. Ruzicka, Schinz und Meyer[41]) kommen z. B. zu dem Schluß, daß Karboxyl- und Isopropylgruppe nicht am gleichen Ring sitzen und daß die Doppelbindung wahrscheinlich nicht in dem die Karboxylgruppe enthaltenden Ring liegt, wogegen beide Methylgruppen in einem Ring liegen. Die folgenden Formulierungen geben das Schema, das den Vorstellungen der genannten Forscher entsprechen würde.

Endlich soll noch die Formulierung wiedergegeben werden, die auf Grund der Spaltungsreaktionen, dem Verhalten gegen Halogene und der Tatsache der schweren Veresterbarkeit der Abietinsäure von Grün[42]) aufgestellt wurde:

---

[40]) O. Aschan, Ber. 1922, 2944 ff.

[41]) Ruzicka, Schinz und Meyer, Helv. Chim. Act. 1923, 1082.

[42]) Grün und Janko, Chem. Umschau 1919, 35; Grün, Ztschr. Dsch. Oel- und Fettind. 1921, 49.

Formulierung von **Ruzicka, Schinz und Meyer:**

C_3H_7 — CH_3 — CH_3 — COOH oder C_3H_7 — CH_3 — CH_3 — COOH oder C_3H_7 — CH_3 — CH_3 — COOH oder C_3H_7 — CH_3 — CH_3 — COOH

Grün: COOH — C — $(CH_3)_2$ — CH_3 CH_3

Formulierung von **Easterfield und Bagley:** COOH — C_3H_7 — CH_3 — CH_3

Eine Entscheidung über die Konstitution ist heute noch nicht möglich. Zum Schluß dieser kurzen Uebersicht soll noch erwähnt werden, daß auch heute noch die Ansicht, daß die Abietinsäuren nicht 20, sondern nur 19 C-Atome enthalten, nicht ganz geschwunden ist, wie die Formulierung von A. Madinaveitia (a.a.O.) beweist, die aber gegenüber den angeführten Formeln sehr wenig Wahrscheinlichkeit hat, da die Formulierung $C_{20}H_{30}O_2$ wohl als endgiltig feststehend zu betrachten ist.

Die Oxydation der Abietinsäure ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Besonders wichtig ist die Tatsache, die Ruzicka vor kurzem feststellte, daß — entgegen früheren Versuchen anderer Autoren, z. B. Aschans — die Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Trimellithsäure entstehen läßt. Diese Arbeit sei hier ausführlicher wiedergegeben, da sie für die Konstitutionsforschung der Abietinsäure von Wichtigkeit sein dürfte. Man darf aber wohl nicht außer Acht lassen, daß bei der Oxydation Umlagerungen denkbar sind, so daß auch die Oxydation keine absolut sichere Grundlage bilden dürfte.

Die Entstehung von Trimellithsäure aus Abietinsäure ist für die Bestimmung der Konstitution von Wichtigkeit; sie ist nur dann leicht verständlich, wenn der Ring 3 (siehe Formelbild) keine Karboxylgruppe trägt.

H_3C CH_3 — 1 — 2 — 3 — HOOC — $CH(CH_3)_2$ ⟶ COOH — HOOC — COOH

Da nach Ruzicka und Meyer (Helv. chim. acta 1922, 581) auch der Ring 2 keine Karboxylgruppe haben kann, muß diese am Ring 1 sitzen. Aschan und Virtanen (Ann. Chem. 1921, 200) konnten weder mit Braunstein und Schwefelsäure, noch mit Salpetersäure Trimellithsäure erhalten.

Ruzicka und Pfeiffer haben fast genau unter den Bedingungen wie Aschan und Virtanen gearbeitet:

120 g Abietinsäure, nach Steele aus amerikanischem Kolophonium erhalten, wurden mit 600 ccm Salpetersäure (d = 1,18) 20 Stunden gekocht, dann nochmals 20 Stunden mit 600 ccm Salpetersäure (d = 1,40) und während 40stündigem Kochen dann noch in einigen Portionen 450 ccm Salpetersäure (d = 1,52) zugegeben. Der Abdampfrückstand des Reaktionsgemisches wurde in wenig heißem Wasser gelöst und die kristallinische Ausscheidung aus Azeton umkristallisiert. Schmelzpunkt 226/227°, auch bei einer Mischprobe mit Trimellithsäure. Die von Levy aufgestellte Behauptung, daß die Reaktionssäure die Formel $C_8H_{12}O_4$ habe und daß Hexahydrophtalsäure vorgelegen habe, ist durch keinen Vergleich mit dieser Säure gestützt. Die Bildung von Hexahydrophtalsäure ist auch nicht leicht erklärlich.

Weiter wurde noch von den Verfassern in Gemeinschaft mit J. Meyer der Abbau der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat studiert. Ruzicka und Meyer haben schon früher (Helv. chim. acta 1923, 1097) bei Einwirkung von 2 bis 3 Atomen Sauerstoff (in Form von Kaliumpermanganat) eine Dioxykarbonsäure erhalten.

Jetzt lassen sie 9 bis 10 Atome O einwirken. Durch Digerieren mit Benzol in der Kälte und in der Siedehitze, so wie durch Fällen der Lösungen mit Petroläther wurde eine Reihe von nicht kristallisierbaren Verbindungen erhalten, die nach Analyse und Titration ähnliche oder gleiche Zusammensetzung aufweisen, wie die „Kolophonsäuren" von Aschan. So wurden vielfach Analysenwerte gefunden, die auf $C_{16}H_{22}O_4$ und $C_{17}H_{24}O_4$ hinwiesen. Da die Kolophonsäuren der Reihe $C_nH_{2n-10}O_4$ nach Aschans Annahme Oxyketoverbindungen darstellen sollen, wurden einige Produkte in Semikarbazone übergeführt. Die Stickstoffgehalte lagen etwa 2 Prozent unter dem berechneten. Weiter wurde eine der Säuren in ihren Methylester übergeführt, dieser destilliert und verseift. Die so gereinigte Säure gab ein Semikar-

bazon, dessen Analyse auf eine Säure der genannten Reihe mit 18 C-Atomen schließen ließ. Trotzdem sind die Verfasser der Meinung, daß es sehr gewagt sei, eine solche Reihe aufzustellen, und daß es sich um Zufälligkeitswerte handelt und bei ihren und Aschans Produkten um Gemische.

Weiter wurde ein über das Silbersalz hergestellter Abietinsäuremethylester mit Kaliumpermanganat behandelt. Nach Destillation im Hochvakuum weist er die ungefähre Zusammensetzung $C_{21}H_{32}O_4$ auf. Die durch Verseifung erhaltene Säure war amorph. Das Semikarbazon hatte die Zusammensetzung, wie sie der dem Ester zugrunde liegenden Säure $C_{20}H_{30}O_4$ zu erwarten war. Die Säure spaltete leicht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Wasser ab, wie durch die Analyse des aus dem Umsetzungsprodukt erhaltenen Semikarbazons festgestellt wurde. Bei der Uebereinstimmung der Zusammensetzung einer Reihe von abgeleiteten Produkten nehmen die Verfasser als einigermaßen wahrscheinlich an, daß unter den Oxydationsprodukten der freien Säure und des Esters eine Ketooxy-säure $C_{20}H_{30}O_4$ enthalten sei, da wegen der leichten Wasserabspaltung für die Oxygruppe die tertiäre Bindungsart wahrscheinlich sei.

Die Entstehung der Produkte aus der hypothetischen Abietinsäureformel von Ruzicka (I) wird dann durch folgende Formelbilder veranschaulicht.

H_3C CH_3 — HOOC — $CH<^{CH_3}_{CH_3}$ (I)

$CH . OH$; $C - CH<^{CH_3}_{CH_3}$; OH (II)

CO; $C{=}C<^{CH_3}_{CH_3}$ (III)

CO; $-CH<^{CH_3}_{CH_3}$ (IV)

I II III IV

Unter den Reaktionsprodukten der Oxydation mit 9 bis 10 Atomen wirksamen Sauerstoffes befanden sich auch wasserlösliche, darunter Isobuttersäure, die durch ihr Anilid identifiziert wurde. Die Bildung ist leicht begreiflich, wenn die Isopropylgruppe der Abietinsäure an einer Doppelbindung sitzt. Die Bildung von Isobuttersäure hatte schon Levy vermutet. Unter den nicht mit Wasserdampf flüchtigen, wasserlöslichen Oxydationsprodukten fand sich auch eine kristallisierte Trikarbonsäure, $C_{11}H_{16}O_6$, deren Trimethylester besonders schön kristallisierte. Auch Frejka und F. Balas fanden unter den Produkten, die bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstanden i-Buttersäure und eine nicht flüchtige Säure, $C_{10}H_{16}O_3$, die keine Doppelbindung enthielt, ein Oxim gab und von den Autoren als Ketokarbonsäure aufgefaßt wurde. (Nach Zentrbl. 1925, II, 1354.) Diese Säure entsteht nur in sehr geringer Menge, in größerer, wenn 24 Atome

Sauerstoff zur Oxydation verwendet wurden. Ein Abbau dieser Säure zu o- oder m-Xylol wird über den Ort der zweiten Methylgruppe der Abietinsäure, die beim Dehydrieren mit Schwefel abgespalten wird, Aufschluß geben können.

Weniger aufschlußreich war die Behandlung der Abietinsäure mit Ozon, bei der unter anderem wieder eine Trikarbonsäure erhalten wurde, die aber eine CH_2-Gruppe mehr enthielt als die mit Permanganat gewonnene Säure.

4. Harzsäuren außer Abietinsäuren.

Von den Harzsäuren aus anderen Harzen, als den Koniferenbalsamen und dem daraus gewonnenen Kolophonium ist noch recht wenig bekannt. Wie eingangs erwähnt wurde, steht noch nicht einmal überall fest, ob es sich tatsächlich um wahre Karbonsäuren handelt. Es scheinen aber einbasische und zweibasische Säuren vorzukommen. Die von Tschirch und seinen Schülern gewonnenen Säuren dürften wohl nur selten einheitliche und reine Produkte darstellen, zumal sie meistens nicht kristallisiert erhalten werden konnten und so jede Kontrolle fehlt. Die Trennungsweise, die Tschirch anwandte, ist auf Seite 9 geschildert worden.

Gegen diese Art der Trennung, die allerdings wenigstens den von Tschirch erstrebten Vorzug hat, daß eine Veränderung der Säuren bei der Isolierung sehr unwahrscheinlich ist, lassen sich aber eine ganze Reihe von Einwänden erheben. Einmal besagt das Auskristallisieren eines Teils keineswegs, daß der Rest nun etwas anderes sein muß. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die gewonnenen Kristalle nur einen Teil der betreffenden Verbindung darstellen. Auf der anderen Seite können die unlöslichen und die löslichen Bleisalze, ja auch die verschiedenen Extrakte mit Ammonkarbonat und Natriumkarbonat z. B. die gleiche Säure enthalten. Wenn man sich vergegenwärtigt, daß es sich hier um hochmolekulare Substanzen von deutlich kolloiden Eigenschaften handelt, dann liegt der Schluß nicht fern, daß die verschiedenen Extrakte nicht immer in einer Verschiedenheit der Säure bedingt sein müssen, sondern daß sie nur verschiedene Peptisierungsgrade darstellen. Bei der Fällung von Bleisalzen wiederum kann man sich recht wohl vorstellen, daß es sich um Koagulationserscheinungen und nicht um die Bildung von Bleisalzen handelt. Bisweilen gibt die Verschiedenheit der Drehung bei der Polarisation einen Anhalt, daß hier wirklich verschiedene Säuren gefaßt wurden; in anderen Fällen aber kann man bei der gleichen Bruttozusammensetzung von fällbarem und nicht fällbarem Anteil sehr wohl die Meinung vertreten, daß hier nur eine partielle Koagulation stattgefunden hat und Fällung und Lösung den gleichen Körper enthalten.

Jedenfalls sind hier erst die allerersten Anfänge zu verzeichnen. Wenn hier die Angaben von Tschirch aufgenommen sind und die Formeln wiedergegeben werden, so ist das der Vollständigkeit halber geschehen, aber es muß stets beachtet werden, daß gerade bei den amorphen Säuren die Formeln mehr als zweifelhaft sind. Dies bezieht sich besonders auch auf die Kopalsäuren.

Etwas besser studiert sind die Säuren der Benzoeharze. Ueber diese siehe Näheres bei dem Benzoeharz.

Erwähnt soll die Kawasäure werden, die aus dem Kawaharz aus der Wurzel von Piper methysticum gewonnen wurde und die entweder eine α- oder eine γ-Zinnamalazetessigsäure, wahrscheinlich die letztere darstellt:

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO \cdot CH_2 \cdot COOH$$ [43]).

Die Beziehungen zwischen Bitterstoffen und Harzsäuren lassen sich an den Hauptbitterstoffen des Hopfens, bezw. des Hopfenharzes erkennen. In einer Arbeit über die chemische Natur dieser Stoffe beschäftigt sich H. Wieland[44]) hauptsächlich mit dem Humulon (oder α-Hopfenbittersäure). Die zweite Hauptverbindung ist das Lupulon (oder β-Hopfenbittersäure). Wieland bestätigt zunächst die schon von W. Wöllmer[45]) beschriebene Spaltung des Humulons, die entweder Humulinsäure und eine Hexensäure liefert oder Humulinsäure, Essigsäure und Butylaldehyd:

$$C_{21}H_{30}O_5 \xrightarrow{+H_2O} C_{15}H_{22}O_4 + C_6H_{10}O_2$$

$$C_{21}H_{30}O_5 \xrightarrow{+2H_2O} C_{15}H_{22}O_4 + (CH_3)_2CH.CHO + CH_3COOH.$$

Wieland hat nun die Konstitution der Hexensäure als Δ 1,2-Isohexensäure, $(CH_3)_2CH.CH:CH.COOH$, wahrscheinlich gemacht und auch die Reduktion zur Isokapronsäure durchgeführt. Das Auftreten von Isobutylaldehyd könnte durch Aufspalten der Doppelbindung unter Anlagerung von Wasser zu erklären sein. Die dem Humulon eigentümliche Rotfärbung mit Eisenchlorid führt Wieland auf das Vorhandensein einer sauren Enolgruppe zurück, die bei der Humulinsäure noch erhalten wäre. Wieland bestätigt ferner auch die Aufspaltung des Humulons bei Reduktion mit Wasserstoff und Palladium zu einer sauren Substanz $C_{16}H_{24}O_5$ und Isopentan. Wieland zeigt nun, daß die saure Substanz ein Hydrochinon, und das rote, durch Luft entstehende und bereits von Wöllmer beschriebene Oxy-

[43]) Borsche und A. Roth, Ber. 1921, 2229; s. a. Murayama und Mayeda, Zentrbl. 1922, I, 414.
[44]) H. Wieland, Ber. 1925, 102.
[45]) W. Wöllmer, Ber. 1916, 780.

dationsprodukt ein Chinon ist (von Wöllmer als Humulochinon bezeichnet). Bei kurzem Kochen mit Alkali zerfällt diese Verbindung in Dihydrohumulinsäure, $C_{15}H_{24}O_4$, und CO_2.

5. Resinole.

Der Begriff „Resinol" oder „Harzalkohol" ist schwer zu definieren. Man versteht darunter in Harzen vorkommende Alkohole oder Phenole, also hydroxylhaltige Substanzen, meistens von hohem Molekulargewicht, oft, aber durchaus nicht immer, selbst von harzartiger Beschaffenheit. Einfacher konstituierte Alkohole oder, wie man vielleicht richtiger sagen sollte, solche, deren Konstitution bereits erkannt ist, pflegt man nicht mehr als Resinole zu bezeichnen, auch wenn sie in Harzen vorkommen, wie z. B. Benzylalkohol im Peru- und Tolubalsam, γ-Phenyl-Propylalkohol und Zimtalkohol im Storax, wahrscheinlich auch Koniferylalkohol im Benzoeharz[46]).

Zu den zuerst rein dargestellten Resinolen gehören die Amyrine, die einen ständigen Bestandteil der Elemiharze bilden und sich durch gutes Kristallisiervermögen auszeichnen. Der ursprünglich als Amyrin bezeichnete Stoff[47]) ist nach den Untersuchungen von Vesterberg[48]) ein Gemisch von 2 isomeren Alkoholen, dem α- und β-Amyrin, ($C_{30}H_{49}OH$). Die Isomeren können durch Benzoylierung, Auskochen des Benzoates mit Azeton, und Behandeln mit Essigester getrennt werden, wobei β-Amyrin ungelöst bleibt. Das β-Amyrin ist auch in anderen Lösungsmitteln schwerer löslich als das α-Amyrin.

α-Amyrin kristallisiert aus heißem Alkohol in weißen Nadeln (Schmp. 168° korr., nach Zinke 183/184°). [α]D in Chloroform (c = 2,4) = + 82,8°. β-Amyrin löst sich schwerer in Alkohol (bei 20° in ca. 35 Teilen Alkohol von 98%, α-Amyrin schon in etwa 20 Tln). Es kristallisiert gleichfalls in Nadeln. Schmp. 197—197,5°, nach Zinke 193/194°. $[\alpha]_D$ = + 88°. Beide lösen sich (β-Amyrin schon kalt) in konzentrierter Schwefelsäure zu einer zitronengelben Lösung mit grüner Floureszenz. α-Amyrinbenzoat hat den Schmp. 191°, krist. aus Essigester mit einem Molekül des Lösungsmittels. β-Amyrinbenzoat schmilzt bei 193/194°.

---

46) A. Zinke und Dyrimal, Monatsh. f. Ch. 1920, 423.
47) H. Rose, Ann. 1839, 297; 1841, 307; O. Hesse, ebenda 1878, 179.
48) Vesterberg, Ber. 1887, 1242; 1890, 3186; 1891, 3834, 3836, s. a. Zinke, Friedrich und Rollet, Monatsh. f. Ch. 1920, 253 ff; N. H. Cohen, Rec. des Trav. Chem. des Pays Btts. 1908, 391.

Die Amyrine sind primäre oder sekundäre Alkohole, was noch unentschieden ist, nicht aber tertiäre, da sie bei der Chromsäureoxydation Verbindungen ergeben, die als Karbonylverbindungen anzusehen sind, und da sie Oxime liefern, entweder Aldehyde oder Ketone darstellen. Die Oxydationsprodukte werden als Amyrone bezeichnet. Aus α-Amyrinazetat wird bei der Oxydation mit Chromsäure das Azetat eines „Oxyamyrins" erhalten ($C_{30}H_{47}OH$), bei dem das zweite Sauerstoffatom weder Hydroxyl- noch Karbonylreaktionen zeigt. Rollet und Schmidt (Monatsh. f. Ch. 1925, 519) berichten gleichfalls über Oxyamyrine und Ester derselben. Oxydation mit Kaliumpersulfat in Eisessig gab eine Verbindung mit Schmp. 215—216°. α- und β-Amyrinbenzoat, mit Chromsäure oxydiert, gab nur Oxy-α-Amyrinbenzoat, $C_{37}H_{52}O_3$, sechsseitige Blättchen aus Azeton. Die β-Verbindung geht meistens verloren. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen aus den Amyrinen Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{48}$, sog. Amyrilene. Das aus der α-Verbindung gewonnene Amyrilen ist identisch mit einem unverseifbaren Bestandteil des Kakaofettes[49]).

Das Vorkommen der Amyrine ist nicht etwa auf die Elemiharze beschränkt, die besonders reich an diesen Verbindungen sind (s. Tabelle bei Elemiharz), vielmehr scheint Amyrin, meistens in Form eines Esters recht verbreitet zu sein. Cohen fand die Azetate beider Amyrine im Koagulationsprodukt des Milchsaftes von Dryera cortulata, dem sog. „Bresk", sowie das β-Amyrinazetat in der Balata[50]). In dem zum Kaugummi verwendeten Chiclegummi (von Achras sapota) wurden gleichfalls von Cohen und Bosz[51]) die Ester beider Amyrine gefunden. Ueberhaupt scheinen die Amyrinester ein ständiger Bestandteil der Kautschuksäfte zu sein. Sie sind wohl der Hauptbestandteil der von Tschirch[52]) als „Albane" bezeichneten Bestandteile, die sicher Gemische waren. O. Hesse[53]) hatte im Kokawachs Fettsäureester (Myristin- und Palmitinsäureester) der Amyrine gefunden. Auch neuere Untersuchungen lassen wieder die weite Verbreitung dieser Stoffe erkennen, da das Gondangwachs von Ficus gummiflua oder Ficus veriflua als ein Ester des Amyrins erkannt wurde und zwar als Palmitinsäureester des β-Amyrins[54]).

---

[49]) Matthes und Rohdich, Ber. 1908, 19.
[50]) N. H. Cohen, Ar. de Pharm. 1907, 242; 1908, 510.
[51]) Cohen und Bosz, ebenda 1912, 52.
[52]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., 431 ff.
[53]) O. Hesse, Ann. 1892, 216 ff.
[54]) A. J. Ultée, Pharm. Weekbl. 52, 1097; 61, 1118.

Ein den Amyrinen nahestehender und oft mit ihnen vergesellschafteter Alkohol ist das Lupeol[55]), dessen Formel nach N. H. Cohen[56]) $C_{31}H_{50}O$ ist (vielleicht auch $C_{30}H_{50}O$ oder $C_{30}H_{48}O$). Farblose Nadeln, Schmp. 215°, in Alkohol schwerlöslich (in heißem leicht), $[\alpha]_D$ in Chloroform (c = 4,8) = + 27,2°. Das Azetat findet sich nach Cohen (a. a. O.) im Bresk (s. o.) und im Harz des Pontianakkautschuks. Der Zimtsäureester wurde in verschiedenen Kautschukharzen aufgefunden.

Einer der wenigen genau aufgeklärten Harzbestandteile ist das Urushiol, der Hauptbestandteil des Japanlackes. Das Urushiol wurde früher für eine Säure Urushinsäure) gehalten, die bei der Oxydation in eine Oxyurushinsäure übergeht. Tschirch und Stevens[57]) glaubten durch fraktionierte Lösung eine große Reihe von Verbindungen aus dem Japanlack isolieren zu können, aus denen allerdings das gleiche Oxydationsprodukt entstand, dem sie aber den Säurecharakter absprachen. Dies wurde dann durch die ausgezeichneten Arbeiten von Majima[58]) bestätigt, der zunächst nachwies, daß das Urushiol (also die frühere Urushinsäure) ein Gemisch der wenig gesättigten Verbindung $C_{21}H_{36}O_2$ mit viel ungesättigten Verbindungen der gleichen C- und O-Atomzahl, aber mit 2, 4 und 6 H-Atomen weniger, also mit einer, zwei und drei Doppelbindungen mehr, sei. Alle diese Verbindungen lieferten aber bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff das gesättigte Produkt $C_{21}H_{36}O_2$, das nun von Majima als Hydrourushiol bezeichnet wird. Dieses Hydrourushiol kristallisiert aus Xylol in Nadeln mit Schmp. 58—59°. In hohem Vakuum ist die Verbindung unzersetzt destillierbar.

Die Methylierung ergab zunächst, daß es sich um ein zweiwertiges Phenol handelt, die Färbung mit Eisenchlorid (erst grün, dann schwarz) und die Entstehung von Brenzkatechin bei der Destillation des Urushiols deutete auf eine Ortho-Stellung der Hydroxyle. Da nun bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Azetonlösung reichlich Palmitinsäure gefunden wurde, mußte ein Homologes des Brenzkatechins vorliegen mit der Formel $(OH)_2C_6H_3 . (CH_2)_{14}CH_3$.

---

[55]) Liekernik, Helfenb. Ann. 1891, 415; E. Schulze, ebenda 1904, 474, Sack und Follens, Ber. 1904, 4105.

[56]) Cohen, Ar. de Pharm. 1907, 236; 1908, 518, Rec. Nro. 1909, 3681; Cohen und Bosz, Ar. 1912, 58; Hiller, ebenda 1913, 102, 129. Ultée, Ber. 1921, 785.

[57]) Tschirch und Stevens, Arch. d. Pharm. 1905, 504.

[58]) Majima Ber. 1907, 4390; 1909, 1418, 3664; 1912, 2727; 1915, 1593; 1922, 172, 191; Majima und Nakamura, ebenda 1913, 4080; Majima und Fahara, ebenda 1915, 1606; Majima und Takyama, ebenda 1920, 1907

Für die asymmetrische Stellung der drei Seitengruppen (OH und $C_{15}H_{31}$) sprach das häufige Vorkommen ähnlicher Verbindungen (Vanillin, Eugenol usw.). Doch zeigte die Synthese, daß dies hier nicht der Fall war. Es blieb also der Schluß übrig, daß die Substituenten vizinal angeordnet sind. Die Synthese bestätigte das. Vom β-(2,3-Dimethoxyphenyl)-Propionsäurechlorid gelangten Majima und Tahara durch Kuppelung mit der Natriumverbindung des n-Dezyl-Azetylens zu der Verbindung $(CH_3.O)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CO.C \vdots C.C_{10}H_{21}$. Durch katalytische Hydrierung wurde zunächst die dreifache Bindung abgesättigt, dann die Ketogruppe durch Zinn und Salzsäure reduziert. Die so erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit dem Hydrourushiol, das also die folgende Formel hat:

OH
|
(Benzolring) —OH
—$C_{15}H_{31}$

Die ungesättigten Verbindungen des Urushiols stehen zu dem Hydrourushiol in demselben Verhältnis, wie die ungesättigten Fettsäuren zu den gesättigten, also etwa wie Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure zur Stearinsäure. Durch Ueberführung in die Ozonide und deren Spaltung nach der Methode von Harries konnten auch Spaltprodukte erhalten werden, die auf die Gegenwart von Verbindungen mit einer und zwei Doppelbindungen schließen lassen. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Urushiols, die sich zu $C_{21}H_{32}O_2$ ergab, ist aber nur erklärlich, wenn auch Verbindungen mit drei Doppelbindungen zugegen sind.

Das Urushiol wurde auch im Chinalack von Majima nachgewiesen, während sich im Indochina- oder Formosalack (von Semiocarpus vernificera) ein Homologes fand, das Lackol genannt wurde und das an Stelle der Seitenkette des Hydrourushiols ($C_{15}H_{31}$) eine solche $C_{17}H_{35}$ aufweist. Ein Homologes des Lackols und Hydrolackols wurde im Burmalack (von Melanorrhoea usitata) gefunden. Das Hydrolackol ist demnach ein 1-Heptadezyl-2,3-Dioxybenzol; das Hydrothitsiol ein 1-Heptadezyl-3,4-Dioxybenzol. Im Thitsiol selbst tritt gegenüber den betreffenden Bestandteilen der anderen Lacke die Anzahl der Doppelbindungen zurück, so daß die schlechtere Trokkenfähigkeit des Burmalackes aus dieser Tatsache zu erklären ist.

Eines der näher untersuchten Resinole ist auch die sogen. Guajakharzsäure. Diese kristallisierende Ver-

bindung wurde von Hlasiwetz[59]) zuerst aus dem Guajakharz gewonnen, in dem sie in einer Menge von beiläufg 10 % vorkommt. Es handelt sich nicht um eine Säure; die sauren Eigenschaften beruhen vielmehr, wie später nachgewiesen wurde, auf dem Vorhandensein von Phenolgruppen. Die Fähigkeit, schwerlösliche Alkaliverbindungen zu bilden, ermöglicht ihre Trennung von den anderen Bestandteilen des Harzes. Die reine Guajakharzsäure stellt weiße Blättchen von schwach vanilleartigem Geruch dar, deren Schmp. 99—100,5° ist. Sie ist leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser löslich. Die alkoholische Lösung ist optisch aktiv (linksdrehend).

Das Vorhandensein von 2 Hydroxylgruppen wurde von Herzig und Schiff[60] durch Darstellung der Diazetyl- und Dibenzylverbindung erwiesen, ebenso die Gegenwart von zwei Methoxylgruppen. Durch trockene Destillation entsteht neben Guajakol eine kristallisierende Verbindung $C_{13}H_{14}O_2$ die eine Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe aufweist. Durch Zinkstaubdestillation wird das Guajazin in einen Kohlenwasserstoff, Guajen, $C_{12}H_{12}$, übergeführt. Durch Vergleich mit synthetisch hergestellten Dimethylnaphtalinen konnten Schröter, Lichtenstadt und Irineu[61]) den Nachweis erbringen, daß das Guajen das 2,3-Dimethylnaphtalin ist. Das Pyroguajazen wird nach den genannten Autoren als ein Oxy-methoxy-2,3-dimethylnaphtalin wahrscheinlich die folgende Konfiguration haben:

HO—(Naphtalinring)—CH_3
$H_3C.O$—(Naphtalinring)—CH_3

Die Guajakharzsäure hat nun, wie aus der katalytischen Hydrierung des Methyläthers hervorgeht, eine additionsfähige Doppelbindung. Bei der Oxydation des Dimethyläthers mittels Kaliumpermanganat entsteht u. a. auch Veratrumsäure (3,4-Dimethoxybenzoesäure). Bei der Hydrierung wird ferner eine optisch aktive und eine inaktive Verbindung gleicher Zusammensetzung erhalten. Es muß also die Guajakharzsäure ein asymetrisches C-Atom enthalten und die Hydroverbindung zwei gleichartige asymetrische C-Atome (ersteres in der untenstehenden Formel mit * versehen, das neu entstehende mit **). Aus diesen Tatsachen wie auch aus der Zersetzung der Guajakharzsäure durch Destillation ($C_{20}H_{24}O_4 = C_{13}H_{14}O_2$ (Pyroguajazin) + $C_7H_8O_2$ (Guajakol) + 2H) ziehen die genannten Autoren den Schluß, daß die Guajakharzsäure sehr wahrscheinlich die folgende Konstitution hat:

---

59) Hlasiwetz, Ann. 1859, 182; 1861, 266; Hlasiwetz u. Barth, ebd. 1864, 346.
60) Herzig und Schiff, Ber. 1897, 378; 1919, 260.
61) Schröter, Lichtenstadt und Irineu, Ber. 1918, 1587.



CH
OCH_3O — C . CH_3
HO — CH . CH_3
CH_2
CH_3O
OH

Koniferylalkohol (identisch wahrscheinlich mit Lubanol) ist ein Hauptbestandteil des Benzoëharzes und zwar als Benzoesäureester. Auch im Perubalsam, Tolubalsam und Styrax ist er in Form von Derivaten zugegen.

Nach L. **Rosenthaler** [62]) gibt er die folgende Reaktion des Koniferins: Ein Splitter des betreffenden Harzes in 2 ccm ätherischer Phlorogluzinlösung (1 : 1000) gelöst, gibt mit 2 ccm Salzsäure (1.19) kirschrote Färbung. Die Lösung gibt ein Absorptionsspektrum mit zwei Banden: im Gelb γ = 0.610 — 0.560 μ und an der Grenze Blau/Grün γ = 0.490 — 0.525 μ. Es liegt nach **Rosenthaler** nahe, daß der Koniferylalkohol ein Bestandteil des Lignins und die in Sekreten aus ihm hervorgehenden Stoffe bei lysigenen Vorgängen aus der Membran stammen.

Die **Ester** und die **Resene** sollen bei den einzelnen Harzen besprochen werden.

Beziehungen zwischen den einzelnen Harzbestandteilen dürften wohl bestehen, jedoch erscheinen die von **Tschirch** aufgestellten Vermutungen noch so hypothetisch, daß sie hier übergangen werden können. Die Einheitlichkeit und die Formulierung sind viel zu ungewiß, um diesen Spekulationen einen sicheren Boden zu geben. Ausnahmen sollen bei den einzelnen Harzen Platz finden.

Die Kennzahlen der Harze.

Die wichtigsten Kennzahlen der Harze sind: die Säurezahl (S.Z.), die Verseifungszahl (V.Z.) und die Esterzahl (E.Z.). Die letztere sollte man aus unten erörterten Gründen besser als Differenzzahl (D.Z.) bezeichnen. Es soll daher die Differenzzahl in Folgendem stets mit D.Z. bezeichnet werden, auch dann, wenn eine wirkliche Esterzahl vorliegt.

[62]) L. **Rosenthaler**, Schweiz. Apoth. Ztg. 1925, 279.

Diese Kennzahlen sind von den Fetten übernommen. Während sie aber bei den Fetten im Großen und Ganzen bestimmten chemischen Verbindungen entsprechen, ist dies bei den Harzen in viel geringerem Maße der Fall. Die Säurezahl ist bei den Fetten durch das Vorhandensein der freien Säuren bedingt. Da diese einbasisch sind und im allgemeinen sich die Molekulargewichte in gleicher Größenordnung bewegen, kann man unmittelbar bei den Fetten, auch die Menge der freien Säuren aus der S.Z. berechnen, indem man sie etwa, wie vielfach üblich, auf Oelsäure umrechnet.

Bei den Harzen ist die S.Z. ungemein vieldeutiger. Zunächst ist es überhaupt nicht immer nötig, daß eine Säurezahl durch das Vorhandensein von freien Säuren bedingt ist, da sich auch Phenole und phenolartige Verbindungen vorfinden, die Alkali zu binden vermögen. Man ist also auf Grund einer Säurezahl noch nicht einmal zu dem sicheren Schlusse berechtigt, daß das Harz freie Harzsäuren aufweist, geschweige denn, daß man aus der Säurezahl einen Schluß auf die Menge der Säuren ziehen kann. Aber, selbst wenn freie Harzsäuren zugegen sind, ist eine unmittelbare quantitative Auswertung der Säurezahlen unmöglich, da die Molekulargewichte der Harzsäuren außerordentlich verschieden und oft nicht einmal sicher bekannt sind.

Eine weitere Komplikation ergibt die Tatsache, daß die Harzsäuren z. T. zweiwertig sind und die zweite Karboxylgruppe bisweilen bei der üblichen Art der Bestimmung nur langsam und unvollständig abgesättigt wird. Wenn nun bei der üblichen Art der Verseifung auch diese Karboxylgruppe vollständig gebunden wird, so entstehen Unterschiede zwischen Säurezahl und Verseifungszahl, die einen Gehalt an Estern vortäuschen. Aus diesem Grunde ist es wohl besser, wie bereits oben bemerkt, diese Differenz nicht als Esterzahl, sondern mit einem allgemeinen Ausdruck, wie „Differenzzahl" zu bezeichnen. Solche Differenzzahlen können auch durch das Vorhandensein von Anhydriden und Laktonen zustande kommen.

Man kann daher die S.Z. nicht, wie bei den Fetten, definieren als die Anzahl Milligramm KOH, die von den in einem Gramm vorhandenen freien Säuren gebunden wird. Man wird etwa so definieren müssen:

Die Säurezahl der Harze ist die Anzahl Milligramm KOH, die bei direkter Titration in der Kälte bis zur Neutralisation der Lösung von 1 g Harz verbraucht wird.

Die geschilderten Unstimmigkeiten suchte der bekannte Harzforscher K. Dieterich dadurch zu beseiti-

gen, daß er durch Einwirkung eines Alkaliüberschusses die Harzsäuren völlig zu binden trachtete. Der Alkaliüberschuß wird dann nach einer genau definierten Zeit zurücktitriert. Diese Art der „indirekten" Säurezahlbestimmung hat aber nach Ansicht des Verfassers neben gewissen Vorzügen auch schwerwiegende Nachteile:

Die Zeit, die zur Einwirkung des Alkaliüberschusses benötigt wird, ist bei den verschiedenen Harzen oft recht verschieden. Man hat also eigentlich bei der „indirekten" Säurezahlbestimmung nicht eine Methode, sondern eine ganze Anzahl von Methoden, da ja der Zeitfaktor ein wichtiges Moment bei dieser Bestimmung ist. Ein unmittelbarer Vergleich der Zahlen, wie er für analytische Zwecke notwendig ist, ist daher nur beschränkt möglich und bei einem unbekannten Harz oder einem Harzgemisch würde man eine ganze Reihe von Bestimmungen machen müssen, um die richtigen Verhältnisse auswählen zu können. Da aber bei einem definierten Harz die indirekte Säurezahlbestimmung unter Umständen Aufschluß zu geben vermag, besonders bei solchen Harzen, bei denen außer den Zahlen von K. Dieterich kein zuverlässiges Material vorliegt, soll sie in den betreffenden Fällen Berücksichtigung finden.

Auch die Verseifungszahl kann man bei den Harzen nicht wie bei den Fetten definieren als die Anzahl mg KOH, die zur Bindung der in einem Gramm vorhandenen freien und gebundenen Säuren benötigt wird.

Vielmehr wird man etwa so definieren müssen:

Die Verseifungszahl ist die Anzahl mg KOH, die beim Erhitzen der Lösung von 1 g Harz mit überschüssigem Alkali gebunden wird.

Auch für die Verseifungszahl hat K. Dieterich eine neue Modifikation eingeführt, indem er die Verseifung bei Zimmertemperatur und bei Gegenwart von Benzin ausführt. Im allgemeinen werden hierbei nicht sehr abweichende Zahlen von der „heißen" Verseifung erhalten, besonders wenn man die im Verhältnis zu den Fetten überaus großen Schwankungen der Kennzahlen bei vielen Harzen in Betracht zieht. Auch diese Bestimmungsweise von Dieterich scheint dem Verfasser daher bei der größeren Zeitdauer der Ausführung im Allgemeinen nicht übermäßig praktisch zu sein.

Eine Reihe anderer Bestimmungsmethoden von K. Dieterich (Gesamtverseifungszahl, Gummizahl usw.) sind bei gewissen Harzen von größerer Bedeutung. Sie sind in diesen Fällen daher dort aufgenommen worden.

Von sehr geringer Bedeutung sind, mit Ausnahme weniger Fälle, die Jodzahlen. Diese Kennzahl ist nur in

sehr wenigen Fällen einwandfrei bestimmt. Und selbst in diesen Fällen zeigen sich so ungeheure Schwankungen, daß die Zahlen praktisch meist belanglos sind. Die Jodzahlen ändern sich auch durch die Veränderungen der Harze beim Aufbewahren vielfach so stark, daß auch durch diesen Umstand diese Zahlen bedeutungslos werden.

Auch die Azetylzahlen sind von geringer Bedeutung, wie auch die Methylzahlen. Beide sind nur an einzelnen Produkten und meistens nur an einem Vertreter bestimmt, so daß bei dem zweifellos auch hier erheblichen Schwanken der Zahlen die erhaltenen Werte kaum als typisch angesehen werden können.

Die Ausführung der Bestimmung der Kennzahlen.

1. Säurezahl (S.Z.)[63]. Bei alkohollöslichen Harzen löst man am besten ca. 2 g in etwa 50 ccm Alkohol (96/98 %) auf und titriert nach Zusatz von Phenolphtalein oder, bei sehr dunklen Lösungen, die man dann auch zweckmäßig stärker verdünnt, nach Zusatz von Thymolphtalein mit alkoholischer n/2-Kalilauge.

Bei nicht völlig alkohollöslichen Harzen verfährt man am besten nach dem Vorschlag von Marcusson und Winterfeld[64]) folgendermaßen: 1,5 bis 2 g Harz werden in etwa 100 ccm eines Gemisches aus Alkohol und Benzol am Rückflußkühler bis zur Lösung erhitzt[65]). Nach dem Erkalten wird, ohne von Ungelöstem zu filtrieren, wie oben mit alkoholischer n/2-Kalilauge titriert.

Stets ist der Titer der Kalilauge zu bestimmen, indem man am besten 25 ccm der Kalilauge mit genauer n/2-Schwefelsäure titriert.

Berechnung: Wurden a Gramm Harz verwendet und zur Titration b ccm verbraucht, während bei der Titration (Titerstellung) der 25 ccm Kalilauge c ccm Schwefelsäure verbraucht wurden, dann ist die

$$S.Z. = \frac{1,122 \cdot b \cdot c}{a}.$$

2. Verseifungszahl (V.Z.). 2 g des Harzes werden in Alkohol oder, wenn es nicht in der Wärme völlig löslich ist, in einem Gemisch von Alkohol und Benzol (100 ccm)

---

[63]) Es erscheint zweckmäßig, die direkt bestimmte Säurezahl einfach als S.Z. zu bezeichnen und nur der indirekt bestimmten einen Index (S.Z. ind.) beizufügen. Ebenso bei der heiß bestimmten Verseifungszahl nur die Bezeichnung V.Z. zu benutzen und nur bei der kalt bestimmten die Kennzeichnung V.Z.k. zu machen.

[64]) Marcusson und Winterfeld, Chem. Umschau, 1909, 104.

[65]) In der Originalvorschrift werden 3—4 g und 200 ccm. angegeben. Die hier angegebene Menge genügt aber vollkommen und bedeutet eine Materialersparnis.

gelöst. Dann werden 25 ccm alkoholische n/2-Kalilauge zugegeben und das Gemisch $^{3}/_{4}$ Stunden am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt. Noch heiß wird die Lösung nach Zusatz von Phenolphtalein oder Thymolphtalein mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert.

Der Titer der Kalilauge ist in gleicher Weise, wie bei der S.Z. zu bestimmen.

Berechnung: Hat man a Gramm Harz angewendet, 25 ccm Kalilauge vorgelegt und mit b ccm n/2-Schwefelsäure zurücktitriert, ferner bei der Titration von 25 ccm Kalilauge c ccm Schwefelsäure verbraucht, so ist die

$$V.Z. = \frac{28{,}05 \cdot (c-b)}{a}.$$

Man kann die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl auch mit einander verbinden, indem man nach der Titration zur Bestimmung der S.Z. soviel Kalilauge zufügt, daß im ganzen 25 ccm zugesetzt sind.

Bemerkung: Vielfach ist die Bestimmung so vorgenommen worden, daß man zur Ermittlung der V.Z. verschiedene Proben angesetzt hat und jede eine verschiedene Zeit zum Sieden erhitzte, z. B. die eine $^{1}/_{2}$ Stunde, die zweite 1 Stunde und die dritte 2 Stunden lang Bei den längeren Erhitzungen ist dann bisweilen ein höherer Wert erhalten worden.

Da das aber nicht ausschließlich an einer langsam verlaufenden Verseifung zu liegen braucht, sondern darauf bisweilen zurückgeführt werden kann, daß in der alkalischen Lösung Oxydation unter Bildung von Alkali bindenden Stoffen stattfindet, erscheint dieses Verfahren ebenso wenig einwandfrei als ein anderes. Nach Erfahrung des Verfassers, der eine große Reihe von Harzen auf dieses Verhalten hin systematisch untersucht hat, kommt man bei der hier angegebenen Zeit von $^{3}/_{4}$ Stunden zu gut übereinstimmenden Zahlen. Es wird sich empfehlen, daß man sich über die Zeit einigt, damit Differenzen bei verschiedenen Analytikern vermieden werden.

Allzu große Bedeutung haben diese Differenzen bei den Harzen übrigens nicht, da die V.Z.-Werte bei verschiedenen Harzen auch ein und derselben Art so stark schwanken, daß die Differenzen gar keine praktische Rolle spielen.

Die Bestimmung der Säurezahl indirekt (S.Z. ind.) und der Verseifungszahl kalt (V.Z. k.) nach K. Dieterich wird, da sie ja von der Art des Harzes abhängig ist, bei den betreffenden Harzen, für die sie ev. in Betracht kommt, angegeben werden.

Säurezahlbestimmung der Balsame führen van Itallie und van Eerde folgendermaßen aus:

Man mische in einem Kolben mit Glasstopfen 1 g Balsam mit 3 ccm Alkohol und schüttele das Gemisch kräftig 5 Minuten mit 10 ccm n/10-Ammoniaklösung. Dann wird 1 g Chlornatrium zugesetzt und geschüttelt, bis sich eine klare Flüssigkeit abscheidet. Nun wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und das überschüssige NH_3 mit Methylrot als Indikator zurücktitriert. NH_3 wirkt nicht merklich verseifend auf den Balsam.

Da bei sehr dunklen Harzen die Titration oft Schwierigkeit macht, hat Salvaterra folgendes Verfahren vorgeschlagen:

Man verseift 1—4 g Harz mit 50 ccm annähernd n/2-alkoholische Kalilauge wie üblich. Dann fügt man 32 ccm einer Lösung von 61 g kristallisiertem Bariumchlorid in 1 l Wasser am besten durch das Rückflußrohr und darauf 300 ccm ausgekochtes destilliertes Wasser hinzu. Nun schüttelt man gut durch und erwärmt noch 3/4—1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußrohr. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur füllt man mit abgekochtem destillierten Wasser auf 500 ccm auf, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter etwa ein Viertel der Flüssigkeit und titriert 100 ccm des Filtrates mit n/2-Salzsäure und Phenolphtalein als Indikator.

Da die Barytharzseifen vielfach sich beim Erwärmen an den Kolben fest anlegen, ist die Flüssigkeit oft nach dem Erwärmen und Abkühlen klar, so daß man dann nicht zu filtrieren braucht, sondern abgießen kann.

Die Blindprobe muß bei dieser Art der Bestimmung in genau der gleichen Weise ausgeführt werden (also mit Bariumchloridzusatz, Auffüllen, Filtrieren usw.). Wenn man dies nicht tut, erhält man wegen der ungleichen Einwirkungsmöglichkeit der Luft-Kohlensäure auf das gebildete Bariumhydroxyd unrichtige Werte.

3. Ester- oder Differenzzahl. Die Esterzahl oder, wie man besser bei den Harzen sagt, die Differenzzahl ist die Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl. Es ist leicht ersichtlich, daß ihre Größe von der Art der Bestimmung abhängen wird und anders sein kann, wenn man etwa die Säurezahl direkt und die Verseifungszahl heiß bestimmt, oder wenn man die Säurezahl indirekt und die Verseifungszahl auf kaltem Wege ermittelt.

Wir wollen, wenn nichts besonderes bemerkt ist, als Differenzzahl in diesem Buche die Differenz zwischen direkt bestimmter Säurezahl und V.Z.h. bezeichnen.

4. Jodzahl. Was für die Verseifungszahl und die Säurezahl gilt, trifft in noch höherem Grade auf die Jodzahl zu, die ja schon bei den Fetten, bei denen die Verhältnisse wesentlich einfacher liegen, zu der Schaffung zahlreicher Bestimmungsmethoden geführt hat. Bei den Harzen liegen die Dinge um so schwieriger, als nur wenig Daten bei den einzelnen Harzen zu finden sind und nicht einmal immer die Bestimmungsart angegeben ist.

Nach Erfahrungen des Verfassers erscheint bis auf weiteres die Methode von Wijs angebracht. Verfasser hat bei Innehaltung bestimmter Bedingungen mit dieser Methode

ganz gut übereinstimmende Werte erhalten, während die Hübl-Wallersche Methode und die übrigen, besonders die von Hanus, bisher nicht immer mit gleichem Erfolge verwendet werden konnten. Die Methode von Wijs spielt insofern auch in der Harzuntersuchung eine gewisse Rolle, als die amtliche amerikanische Bestimmungsmethode von Kolophonium in Schellack auf diese Methode zurückgeht. Und dies ist überhaupt einer der wenigen Fälle, in denen die Jodzahl bei den Harzen einen gewissen Wert hat. Bei dem geringen Material, aus dem aber die große Variabilität der Jodzahl bei ein und demselben Harze schon deutlich hervorgeht (Alter, Art usw.) hat sonst die Jodzahl keine hervorragende diagnostische Bedeutung.

Jodzahl nach Wijs. 0,2 bis 0,25 g des möglichst fein gepulverten Harzes werden in eine Flasche mit gut schließenden Glasstopfen eingewogen. Dann gibt man je 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig hinzu und löst das Harz durch Einstellen der Flasche in warmes Wasser. Nach erfolgter Lösung läßt man abkühlen und fügt, ohne Rücksicht auf etwa sich einstellende Abscheidungen, 25 ccm Wijssche Jodlösung[66]) hinzu. Nach gutem Durchschütteln fügt man nun so viel Tetrachlorkohlenstoff hinzu, daß eine höchstens diffus getrübte Lösung entsteht, und läßt dann genau 2 Stunden im Dunkeln bei einer Temperatur von 18—22° stehen.

Nunmehr gibt man 2 g Jodkalium, gelöst in 100 ccm Wasser, hinzu und titriert, zuletzt unter Zugabe von etwas Stärkelösung, mit n/10-Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung.

Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit der gleichen Menge der Lösungsmittel angesetzt.

Berechnung: Hat man a Gramm Harz angewendet, bei der Titration b ccm Thiosulfatlösung und bei dem Blindversuch c ccm verbraucht, so ist die

$$J.Z. = \frac{1,268\ (c-b)}{a}.$$

Von geringer praktischer Bedeutung sind, wie bereits erwähnt, die Azetylzahlen, Karbonylzahlen und Methylzahlen.

Der Vollständigkeit halber soll die Bestimmung hier angedeutet werden.

Azetylzahl nach K. Dieterich. Das Harz wird mit einem Ueberschuß von Essigsäureanhydrid und etwas

[66]) ca. 12 g Jod werden in 1 Liter Eisessig gelöst und in die Lösung Chlor eingeleitet, bis der Liter sich genau verdoppelt hat. Dieser Moment ist durch einen Farbenumschlag bei einiger Uebung gut kenntlich.

Bequemer ist es, ca. 16 g Jodmonochlorid in 1 Liter Eisessig zu lösen.

wasserfreiem Natriumazetat am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung oder so lange erwärmt, bis keine Abnahme der unlöslichen Anteile mehr ersichtlich ist. Die Lösung wird in Wasser eingegossen und das ausgeschiedene Azetylprodukt so lange mit Wasser ausgekocht, bis dieses nicht mehr sauer reagiert. Nach dem Trocknen des Azetylproduktes wird dann dessen Verseifungszahl (Azetylverseifungszahl) und Säurezahl (Azetylsäurezahl) bestimmt. Die Differenz wird als Azetylzahl bezeichnet.

Karbonylzahl. Man erwärmt in alkoholischer Lösung das Harz mit essigsaurem Natron und einer genau gemessenen Menge von salzsaurem Phenylhydrazin. Nach erfolgter Reaktion wird der Ueberschuß des Phenylhydrazins zurückgemessen. Kitt bewirkt dies durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung und Messen des entwickelten Stickstoffs.

Die Karbonylzahl = Karbonylsauerstoff in Prozent ausgedrückt ist

$$(V - V_0)\frac{0{,}07173}{S}.$$

Der Wert $(V - V_0)$ ist die Differenz zwischen der auf 0° und 760 mm reduzierten Stickstoffvolumina. S = Gewicht der angewendeten Substanz in Gramm.

Die Methylzahl wird nach der Methode von Zeisl-Fanto bestimmt, indem man etwa 1 g Harz mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,68) im Apparat von Zeisl-Fanto erhitzt, wobei man nach Dieterich statt der üblichen Füllung des Waschgefäßes mit Phosphor eine Lösung von je 1 Teil arseniger Säure und Kaliumkarbonat in 10 Teilen Wasser nimmt. Das entwickelte Jodmethyl wird in alkoholische n/10-Silbernitratlösung geleitet. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt der Vorlage mit Wasser aufgefüllt und nach der Filtration ein aliquoter Teil mit Rhodankaliumlösung in salpetersaurer Lösung zurücktitriert.

Farbenreaktionen.

Die einzelnen Farbenreaktionen der verschiedenen Harze sollen bei der speziellen Beschreibung der betreffenden Harze ihren Platz finden. Hier mögen nur allgemein ein paar Worte über den Wert der Farbenreaktionen überhaupt gesagt sein.

Am meisten Verwendung findet praktisch wohl die Reaktion von Storch-Morawski, die besonders für den Nachweis von Kolophonium viel verwendet wird. Man stellt

sie an durch Lösen von wenig Harz in Essigsäureanhydrid und Versetzen der abgegossenen oder filtrierten Lösung mit einem Tropfen starker Schwefelsäure (d = 1,75 — 1,8). Kolophonium gibt dabei eine schnell vergängliche blauviolette Färbung. Es gibt jedoch noch andere Harze, die bei dieser Reaktion ebenfalls ähnliche Färbungen aufweisen, wie z. B. Benzoëharze. Zwar ist, wie Tschirch gezeigt hat, der Ablauf der Farbenveränderung bei verschiedenen Bestandteilen der einzelnen Harze anders, jedoch ist auch bei Proben der gleichen Harzart der Farbablauf nicht immer gleich. So fand Tschirch bei Abietinsäuren folgende Farben:

Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium: rot, violett, blau, blaugrau, stumpfrot, rotbraun, gelblich, rehbraun.

Bei einem anderen Muster: rot, violett, blau, schwarzrot, stumpfgrünlich.

Bei einem dritten: rot, blau, grün, braun.

Die Farbtöne sind außerdem von den Mengenverhältnissen und der Temperatur abhängig. Man sieht also, daß feinere Unterschiede hier keine sicheren Schlüsse auf das Vorhandensein eines bestimmten Harzes oder auf die Verschiedenheit zweier Harze zulassen.

Farbenreaktionen sollten bei der Analyse nur als Hilfsmittel dienen, das mit anderen Untersuchungsergebnissen zusammen zu verwerten ist. Niemals sollte man allein auf eine Farbenreaktion hin ein Urteil über Verfälschung usw. abgeben.

Eine Reaktion, die gegebenenfalls auch zur Orientierung über die Art eines vorliegenden Harzes dienen kann, ist die von Halphen:

Erforderliche Reagentien:

Lösung 1. 1 Vol. geschmolzene Karbolsäure + 2 Vol. CCl_4.
Lösung 2. 1 Vol. Brom + 3 Vol. CCl_4.

Ausführung der Reaktion von Halphen:

Eine kleine Menge des Harzes (ca. 0,05 g) wird in 1—2 ccm der Lösung 1 gelöst und diese in die Vertiefung einer „Tüpfelplatte" gegeben. In eine benachbarte Vertiefung gießt man etwa 1 ccm der Lösung 2 und bläst die Bromdämpfe, am besten mittels eines kleinen Handgebläses über die Harzlösung hin. Dabei treten nach Halphen folgende Farbenveränderungen auf:

Kolophonium: Erst grün, dann rasch blau und violett werdend, schließlich Purpur und Indigoblau.

Elemi: Indigoblau, das sich vertieft und bisweilen violett oder purpurn wird.

Mastix: Rötlichbraun, bisweilen fast karminrot.

Manilakopal: Bräunlichgrün, allmählich violett und purpurn, auch braun.

Sandarak: Lila, violett bis braun werdend.

Schellack: Keine Färbung.

Brauer und Ruthsatz[67]) glauben in der Phosphormolybdänsäure, die sie unter Zusatz von Ammoniak auf die Lösung von Harzen einwirken lassen, und in folgender Ammonmolybdatlösung ein geeignetes Reagens auf Harze gefunden zu haben.

0,1—0,2 Ammoniummolybdat werden gut gepulvert und 5 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und kräftig durchgeschüttelt. Dieses Reagens wird zu einigen ccm der harzhaltigen Lösung zugegeben. Nach 15 Minuten wird noch Ammoniak zugesetzt. Die Verfasser fanden:

Art des Harzes	allein	Ammoniak	Schwefelsäure
Bernstein, geschm.	grün	tiefblau	tiefblau
Dammar	gelb	blaßblau	blaßblau
Drachenblut	olivgrün	olivgrün	blaugrün
Kolophonium	grün	tiefblau	preußischblau
Borneokopal	gelb	himmelblau	wasserblau
Manilakopal	gelb	preuß.blau	hellgrün
Zanzibarkopal	gelb	blaßblau	blaßblau
Mastix	gelb	hellblau	grün
Schellack	gelb	blaßblau	blaßblau

Auch diese Reaktionen können mit hinzugezogen werden, jedoch ergab die Nachprüfung des Verfassers dieses Buches, daß sich bei einem größeren Material die einzelnen Färbungen ebenso wenig charakteristisch erweisen, wie bei der Storch-Morawski-Reaktion. Die lila Färbung tritt überdies bei gebleichten Schellacksorten nicht auf, bei ungebleichten tritt sie bekanntlich allein durch Ammoniak auf. Es ist keine Schellackreaktion, sondern eine solche des Schellackfarbstoffs.

Physikalische Kennzahlen der Harze.

Man kann eigentlich bei den Harzen kaum von physikalischen Kennzahlen im gleichen Sinne, wie etwa bei den Fetten sprechen. Sie sind auch viel zu wenig erforscht, als daß man ein deutliches Bild von ihrer Konstanz haben könnte. Wohl aber lassen die bisherigen Bestimmungen den Schluß zu, daß die physikalischen Kennzahlen viel zu großen Schwankungen unterworfen sind, als daß sie ein bedeutenderes diagnostisches Mittel bieten könnten. Es sollen deshalb die einzelnen physikalischen Kennzahlen nun kurz besprochen werden.

[67]) K. Brauer, Farb.Ztg. 1927 (32) 2943.

Bestimmung des Schmelzpunktes der Harze.

Da die Harze Mischungen darstellen, besitzen sie keinen gut definierten Schmelzpunkt. Es ist daher erklärlich, daß die Angaben über Schmelzpunkte außerordentlich von einander abweichen. Allerdings ist dabei auch die Verschiedenheit der Harze einer Art zu berücksichtigen. Es wäre am besten, wenn man eine Bestimmung des Erweichungspunktes oder des Tropfpunktes nach Art der Methoden von Ubbelohde oder Krämer-Sarnow an Stelle des Schmelzpunktes setzen würde. Hierzu müßte aber wegen der z. T. sehr hohen Temperaturen die Apparatur, die bei diesen Methoden verwendet wird, wesentlich abgeändert werden.

Wiesner hat bei einer Reihe von Harzen, besonders Kopalen, Schmelzpunktsbestimmungen ausführen lassen. Die befolgte Methode war diese: Einmal wurde der Schmelzpunkt in gewohnter Weise in der Kapillare vorgenommen und als Schmelzpunkt die Temperatur angesehen, bei der die Substanz in der Kapillare homogen und durchscheinend wurde. Dieser Punkt, der als „unterer Schmelzpunkt" bezeichnet wurde, ließ sich scharf beobachten. Ferner wurde eine größere Menge des zerkleinerten Harzes in ein Reagensglas gegeben und vorsichtig im Metallbade erwärmt. Die Temperatur, bei der sich die Masse völlständig verflüssigt hatte, wurde als „oberer Schmelzpunkt" gekennzeichnet. Sie ließ sich weniger genau bestimmen.

Für die Charakteristik der Harze ist der untere wichtiger, jedoch ist der Schmelzpunkt als diagnostisches Merkmal überhaupt nur von geringem Wert.

Erweichungspunkt von Harzen.

Anstelle des wenig definierten Schmelzpunktes von Harzen hat W. Nagel[68]) eine der Krämer-Sarnow-Methode nachgebildete, definierte Bestimmungsmethode ausgearbeitet:

Man benutzt Glasröhrchen von 0,5 cm lichter Weite, die in genau 1 cm Entfernung vom Ende sich konisch bis auf 0,3 cm lichter Weite an der Mündung verjüngen. Da das Schmelzen der Harze (wegen der dabei meistens eintretenden Zersetzung) vermieden werden muß, wird das zu untersuchende Produkt in Form sehr feinen Pulvers in das auf ein weißes Papier gestellte Röhrchen geschüttet und mit einem passend zurecht geschnittenen Holzstäbchen festge-

[68]) Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern IV, Heft 2.

stampft. In 1 cm Höhe befindet sich eine Marke, bis zu der die Harzmenge reichen soll. Bei dem geringen Unterschied der spezifischen Gewichte der verschiedenen Harze benötigt man stets annähernd etwa 0,12—0,15 g. Auf das zusammengestampfte Harzpulver kommen, genau wie bei der Methode von Krämer-Sarnow 5 g Quecksilber. Die Proberöhrchen (denn man soll, da es sich um die Ermittelung von Durchschnittswerten handelt, stets zwei, besser noch drei Bestimmungen machen) werden mit dem Thermometer durch einen durchbohrten Stopfen in ein als Luftbad dienendes weites Reagenzrohr geführt und dieses am besten in einem Glyzerinbad erhitzt. Man erhitzt zunächst in raschem Tempo bis auf 25° unter den vorher ungefähr ermittelten Erweichungspunkt, nimmt dann die Flamme fort, wartet bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts und fährt dann fort, vorsichtig zu erhitzen, sodaß die Temperatur genau 1° pro Minute steigt. Die Temperatur, bei der das Quecksilber durchbricht, ist der Erweichungspunkt.

Nagel gibt folgende Werte an:

Bezeichnung	Erweichungspunkt	
	Durchschnittswerte	häufigste Werte
Akaroid, gelb	100—105°	101—104°
„ rot	128—133°	129—131°
Benzoe, Siam.	60—68°	62—64°
Dammar, hell	84—86°	84—86°
Drachenblut in Bast	110—116°	112—115°
„ in massis	94—99°	95—97°
Galipot	78—84°	80—83°
Guajakharz, extra	82—88°	83—85°
Guttaperchaharz	125—130°	127—128°
Kolophonium, amerik. W.W.	85—90°	87—89°
„ franz., hell	75—80°	76—79°
„ deutsch	70—80°	73—78°
Mastix	72—77°	73 74°
Olibanum elect.	110—120°	111—115°
Sandarak	135—140°	136—138°
Schellack T.N.	80—85°	82—84°
„ (Rubin I)	82—90°	85—88°
„ (Rubin II)	83 -90°	84—88°
„ (Rubin + 10% Harz)	77—83°	80—82°
Stocklack	81—86°	82—83°

Bei fossilen Harzen ließ sich der Erweichungspunkt nicht bestimmen, da diese bis 320° nicht erweichen oder Unregelmäßigkeiten zeigen. Ein Unterschied zwischen Bernstein und den fossilen Kopalen wie Sansibar-Kopal, Madagaskar-Kopal, Sierra-Leone-Kieselkopal besteht aber doch:

Bernstein bleibt bis 320° pulvrig, während die Kopale zu einer zähen Masse sintern, die sich unter Abspaltung von

Gasen aufbläht, ohne aber das Quecksilber durchbrechen zu lassen, wenn auch hier und da sich ein Kanal bildet, der etwas Quecksilber durchläßt.

Sehr interessant sind noch die Werte, die Nagel bei „geschmolzenen" Kopalen fand, und die aus der folgenden Tabelle hervorgehen:

Bezeichnung	Erweichungspunkt Durchschnittswerte	Erweichungspunkt häufigste Werte
Bernstein	—	—
„ geschmolzen, Sorte I	103—108°	104—106°
„ „ „ III	94—100°	96—100°
Zanzibar, gänsehäutig	—	—
„ Sorte II	—	—
„ geschmolzen	125—130°	126—128°
Sierra-Leone-Kiesel	—	—
„ „ „ geschmolzen	120—130°	122 128°
Madagaskar	—	—
Lindikopal	—	—
Akkrakopal	90—96°	91—94°
Manila, spritlöslich	109—115°	110—113°
„ geschmolzen	112—118°	113—117°
„ weitgehend abdestilliert	148—152°	148—152°
Kauri-Busch-Kopal	110—115°	110—115°

Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht eines Harzes ist schon deshalb sehr großen Schwankungen unterworfen, weil die meisten Harze Lufteinschlüsse aufweisen, die natürlich das spezifische Gewicht in höchstem Maße beeinflussen und keine Regelmäßigkeit zustande kommen lassen. Die hierdurch und durch andere Faktoren, wie Oxydation, Verharzen des ätherischen Oeles usw. bedingten Schwankungen sind oft, um nicht immer zu sagen, größer, als die Unterschiede der spezifischen Gewichte der einzelnen Harzarten.

Wenn man schon das spezifische Gewicht bestimmen will, so sollte man nach dem Vorgange von Bottler (s. Kap. „Kopale") u. a. zunächst die Luft durch Aufbewahren im evakuierten Exsikkator entfernen.

Die spezifischen Gewichte der festen Harze liegen ausnahmslos über 1 und bewegen sich etwa in den Grenzen von 1,03—1,32.

Die spezifischen Gewichte der Balsame sind recht verschieden, wie folgende Beispiele zeigen:

Perubalsam: 1,135—1,145,
Styrax: 1,113—1,121,
Lärchenterpentin: 1,060—1,190,

Marakaibo-Kopaiva-Balsam: 0,983—0,995,
Para-Kopaiva-Balsam: 0,916—0,989,
Gurjunbalsam: 0,955—0,979.

Praktische Bedeutung als diagnostisches Moment haben die spezifischen Gewichte nur bei den Balsamen.

Optische Eigenschaften.

Das Drehungsvermögen ist sehr wenig bestimmt worden. Man kann auch mit Bestimmtheit sagen, daß es ziemlich zwecklos wäre, dies zu tun. Wir wissen ja, wie sehr die quantitative Zusammensetzung der Harze wechselt. Bei der sehr verschiedenen optischen Aktivität der Bestandteile muß daher die spezifische Drehung der Harze im größten Ausmaße wechseln.

Dazu kommt, daß oft die gleichartigen Harze nahestehender Pflanzen entgegengesetzte Drehung haben und, da sie im Handel mit einander vermengt werden, das Drehungsvermögen vieler Harze sogar von links nach rechts übergeht und umgekehrt. Das amerikanische Terpentinöl kann so z. B. sowohl rechtsdrehend, wie linksdrehend sein (etwa von + 20° bis — 30°).

Tschirch fand ferner für die Harzsäuren, daß sie beim Ausschütteln mit Alkalikarbonatlösungen häufig optisch inaktiviert werden.

Sehr wichtig ist die Beobachtung von Aschan und Ekholm[69]), daß die optische Aktivität in höchstem Maße von dem gewählten Lösungsmittel abhängig ist. Für die von ihnen dargestellte Abietinsäure fanden sie z. B. für $[\alpha]_D^{20^0}$:

in Benzol, bzw. Toluol	+ 21,76° bezw. + 21,81°
in Metaxylol	+ 25,68°
in Mesitylen	+ 8,84°
in Alkohol	+ 30,87°

Dagegen war in Methylalkohol die Drehung links gerichtet = — 29,23°, ebenso in

Essigester:	— 23,35°
Chloroform:	— 20,05°
Azeton:	— 19,17°
Aether:	— 30,59°
Petroläther:	— 14,13°.

Verschiedene Kolophoniumsorten hatten nach Aschan und Rarström[70]) eine spezifische Drehung in Benzol von rund + 28° bis + 67° und in absolutem Alkohol von — 3° bis + 20°. Beziehungen zwischen Farbe und Drehung bestehen nicht.

[69]) Aschan und Ekholm, Ann. 424.
[70]) Aschan und Rarström, Brennstoffchemie 1923, 246.

Diese an Bestandteilen der Harze gemachten Beobachtungen lassen die optische Drehung als wenig charakteristische Eigenschaften der Harze erscheinen.

Brechungsindex. Auch die Brechungsindices der Harze scheinen sehr großen Schwankungen zu unterliegen, so daß sie nur in besonderen Fällen zu einer Identifizierung benutzt werden können. Folgende Werte wurden von Greger[71]) ermittelt (abgekürzt, da bei dem Schwanken hier die vierte und gar die außerordentlich unsichere angegebene fünfte Dezimale bedeutungslos ist):

Akaroid	1,655 — 1,662	Gummigutt	1,603
Benzoë	1,537 — 1,540	Gummilack	1,548
Dammar	1,540	Kopale	1,526 — 1,576
Drachenblut	1,671	Mastix	1,539 — 1,550
Elemiharze	1,525 — 1,559	Olibanum	1,532
Fichtenharz	1,545 — 1,560	Sandarak	1,541
Guajakharz	1,615		

Die Härte der Harze schwankt gleichfalls bei den einzelnen Vertretern einer Harzart recht bedeutend, auch hängt sie vom Alter des Harzes in hohem Maße ab. Im allgemeinen liegt die Härte der Harze zwischen der des Steinsalzes und des Gipses. Nur einige fossile und sogen. halbfossile Harze (Bernstein und einige Kopale) haben eine etwas höhere Härte.

Die Löslichkeit der Harze.

Ueber die Löslichkeit der Harze finden sich vielfach widerstreitende Angaben. Diese Erscheinung ist durch zwei Ursachen erklärlich. Die eine liegt darin, daß die Verschiedenheit der einzelnen Harze recht groß ist und daß zwei Harze gleicher Art und Bezeichnung, wie in ihren physikalischen und chemischen Kennzahlen, auch in der Löslichkeit beträchtlich von einander abweichen können.

Die zweite Ursache liegt in der Art der Löslichkeitsbestimmung. Wir haben in den Harzen ja komplexe Gemische, und Bestandteile, die an sich in einem Lösungsmittel unlöslich sind, die aber löslich werden können, sobald der lösliche Teil in Lösung übergeführt ist. Es ist dann nicht eigentlich das Lösungsmittel selbst, das die Lösung des restlichen Teiles bewirkt, sondern die Lösung des löslichen Harzanteils stellt für den Rest das Lösungsmittel dar. Da es sich bei den Harzen fast ausschließlich um typisch kolloidale Körper handelt, so genügt oft eine geringe Menge eines löslichen Harzes oder eines Harzanteils, um die Dispersion des an sich nicht löslichen Teiles zu bewirken.

---

[71]) Greger, Sitzungsber. d. Wiener Akademie 1919, Heft 7.

Vielfach hängt auch die Löslichkeit mehr oder weniger von der Konzentration des löslichen Teils im Lösungsmittel ab. Wir haben dann die besonders an Manilakopalen gegenüber Alkohol auftretende Erscheinung, daß das Harz sich in hoher Konzentration löst, beim Verdünnen aber teilweise wieder ausfällt. Es ist daher eine ganz unbestimmte Angabe, wenigstens in manchen Fällen, wie bei Manilakopalen, wenn man irgend eine Zahl für die löslichen Anteile angibt, ohne gleichzeitig die Menge des Lösungsmittels mitzuteilen.

Aber damit nicht genug. Vielfach findet man auch, daß man zu ganz anderen Resultaten gelangt, wenn man zunächst in wenig Lösungsmittel löst und dann verdünnt, oder wenn man von vorneherein das Harz mit der ganzen Menge des Lösungsmittels übergießt. Und weiter gibt es Fälle, bei denen es einen großen Unterschied ausmacht, ob man das Harz in größeren Stücken oder in feinem Pulver dem Lösungsversuch unterwirft. Keineswegs wird das feinere Pulver immer leichter oder vollständiger gelöst. Dies wird nur dann immer der Fall sein, wenn das Harz in dem betreffenden Lösungsmittel zu einem erheblichen Anteile löslich ist. In anderen Fällen kann es vorkommen, daß nach Herauslösen eines Teiles des Harzes der Rest zu einer schleimigen unlöslichen Masse quillt, die das noch ungelöste Harz umhüllt und vor dem Angriff des Lösungsmittels schützt. So mag es auch beim Sandarak gekommen sein, um ein Beispiel anzuführen, daß die Angabe, Sandarak sei in Benzol unlöslich, nicht aus der Literatur verschwindet, trotz mancher entgegengesetzter Mitteilungen. Verfasser hat oft eine sehr beträchtliche Löslichkeit gefunden (bis zu etwa 70%), wenn der Sandarak in nicht zu kleinen Stückchen mit Benzol übergossen wurde. Dann sieht man, wie eine schleimige Masse sich an der Oberfläche bildet, die bei ruhigem Stehenlassen, so bald sie eine gewisse Dicke erreicht hat, von den Stücken heruntergleitet und frische Oberflächen dem Lösungsmittel preisgibt. War der Sandarak aber gepulvert oder wurde häufiger geschüttelt, so legte sich die schleimige Masse fest um die Teilchen und die Löslichkeit sank auf einen Bruchteil zurück.

Für die exakte Untersuchung wäre also eine genaue Bestimmung der Methode und der Mengenverhältnisse notwendig. In der Tabelle am Schlusse des Buches sind diejenigen Löslichkeiten aufgeführt, die man bei kaltem Lösen an nicht zu kleinen Stücken oder sehr grobem Pulver mit mindestens der zehnfachen Menge an Lösungsmittel erhält.

Eine andere Methode, eine möglichst vollständige Lösung zu erzielen, ist die bekannte Extraktion einer Mischung des Harzes mit Sand. Aber auch dabei muß man auf die

Quellbarkeit des Harzes Rücksicht nehmen. Am besten geht man so vor, daß man zunächst das Harz mit der zwei- bis dreifachen Menge Sand verreibt, dann mit wenig Lösungsmittel einige Zeit stehen läßt und nach erfolgter Quellung mit soviel Sand verreibt, daß eine nahezu trockene Quellung erhalten wird. Durch nochmaliges Quellenlassen überzeugt man sich davon, ob die Masse durch weitergehende Quellung nicht mehr zusammenbackt. Ist dies nicht der Fall, dann kann man in jedem Extraktor je nach Belieben kalt oder heiß extrahieren und wird stets gute Uebereinstimmung bei Kontrollbestimmungen erzielen. Selbstverständlich erhält man oft verschiedene Werte bei kalter und heißer Extraktion.

Für die praktischen Zwecke wird man dagegen nicht diejenige Methode wählen, die die größte Vollständigkeit der Löslichkeit gewährleistet, sondern sich an die Maßnahmen und Verhältnisse halten, die bei der praktischen Verwendung und dem jeweiligen Zweck in Frage kommen.

Auch darin wird man sich nach dem praktischen Zweck richten müssen, ob man es vorzieht, den ungelösten Rückstand zu wägen oder den Extrakt zu bestimmen. Da beim Eindampfen und Trocknen des Extraktes sich leichter flüchtige Bestandteile, wie ätherische Oele und dergl. verflüchtigen können, wird die Summe von unlöslichen und löslichen Teilen auch bei trockenen, wasserfreien Harzen nicht immer 100 % ergeben. Ferner können Oxydationen eintreten, die teils mit einer Abnahme des Extraktes durch Bildung flüchtiger Stoffe, ebenso häufig, vielleicht sogar noch häufiger, mit einer Gewichtsvermehrung infolge der Sauerstoffaufnahme Hand in Hand gehen. Bei ganz exakten Untersuchungen erscheint daher die Wägung des Rückstandes nach Trocknen in indifferenter Atmosphäre oder im Vakuum das Beste zu sein. (Flüchtige Bestandteile dürften wohl im Unlöslichen nur ausnahmsweise vorkommen.)

In anderen Fällen wird es bei der praktischen Verwendung aber auch zweckmäßig sein, das oft lästige Filtrieren zu vermeiden und so vorzugehen, daß man nach erfolgter Lösung auf ein bestimmtes Volumen auffüllt und absitzen läßt, durch ein trockenes Filter gießt und nach Verwerfen der ersten Anteile einen aliquoten Teil eindampft und nach dem Trocknen den Extrakt wägt. Dies kann man natürlich nur dann tun, wenn der unlösliche Teil ein relativ geringes Volumen im Verhältnis zum Gesamtvolumen hat.

Die Löslichkeit der Harze ist am Schlusse des Buches tabellarisch zusammengestellt.

Die Harze als Kolloide.

Daß die Harze kolloidale Eigenschaften besitzen, ist längst bekannt. Zuerst wurde dies wohl an den „Gummiharzen“ durch die „Brownsche Molekularbewegung“ offenbar, die viele dieser Harze bei Anreibungen mit Wasser aufweisen.

Daß verdünnte Harzlösungen nicht durch Pergamentdiffusionshülsen diffundieren, zeigten Seidel[72]) und Stock[73]). Eine 0,5prozentige Lösung von Abietinsäure in 75prozentigem Alkohol gab nichts an den im Dialysator befindlichen Alkohol ab. Erst nach Monaten waren Spuren durchgegangen. Die Lösung selbst zeigte deutlich das Tyndallphänomen. Da bei der Kapillaranalyse die Harzsäure mit dem Lösungsmittel steigt, liegt ein elektronegatives Kolloid vor.

Auf die Erscheinungen beim Lösen von Harzen in Alkohol und beim Verdünnen derselben mit Wasser hat auch H. Wolff[74]) aufmerksam gemacht. Die durch Papier filtrierten klaren Harzlösungen lassen sich, je nach Art des Harzes, mehr oder weniger mit Wasser verdünnen, ohne daß das Harz sich ausscheidet. Die Lösungen bleiben zunächst klar, zeigen aber das Tyndallphänomen sehr deutlich. Sie werden dann trüber und endlich wird das Harz grob koaguliert und fällt aus.

Die Menge des bis zu dem Punkt der Fällung erforderlichen Wassers ist bei den einzelnen Harzen verschieden und kann zur Kennzeichnung der Harze und ihrer Feststellung in Gemischen verwendet werden (siehe Kapitel „Fällungspunkt“).

Daß ein Gehalt an Wasser das Kristallisieren von Verbindungen verhindern kann und daß sich kolloidale Komplexe zwischen Harzsäuren und Wasser bilden können, dürfte an sich sehr wahrscheinlich sein. Paul[75]) indessen scheint etwas über das Ziel hinauszuschießen, wenn er annimmt, daß im Kolophonium eine kolloide Verbindung von Wasser und „γ-Pininsäure“ vorliegt. Durch wasseranziehende Stoffe, wie Alkohol, und durch Austreiben des Wassers mittelst Erhitzen soll diese kolloide Verbindung in immer wasserärmere und schließlich in kristallisierte wasserfreie Abietinsäure vom Schmp. 161° übergehen. Beim Lösen dieser letzten in Alkalilösungen und Abscheidung durch Säuren soll dann wieder die wasserreichste Pininsäure vom Schmp. 75—76° abgeschieden werden.

72) Seidel, Dissertation, Heidelberg 1913.
73) E. Stock, Farbenztg. 1921, 156.
74) H. Wolff, Farbenztg. 1916, Jg. 21, 1198.
75) Paul, Kolloid-Ztschr. 1917, 115.

Diese Anschauungen sind aber kaum haltbar. Es ist an und für sich schon unwahrscheinlich, daß bei dem lange erhitzten Kolophonium noch so viel Wasser vorhanden sein soll, daß sich bestimmte wasserreiche Verbindungen bilden. Unveröffentlichte Versuche des Verfassers haben auch gezeigt, daß es in keiner Weise möglich war, die Gegenwart von Wasser in einem völlig amorphen Kolophonium (Marke G) nachzuweisen. Trotzdem wurde dieses Kolophonium bei längerem Erhitzen im Vakuum (bei 100—110°) kristallinisch, ohne daß eine Wasserabspaltung zu beobachten war. Hiermit stimmen auch Beobachtungen von Seidel (a.a.O.) überein, bei denen amorphe Harzsäuren, die nach der Methode von Tschirch isoliert und dann im Vakuum (Kathodenlicht) destilliert waren, kristallinisch wurden, wenn sie im Vakuum in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt wurden. Der Schmelzpunkt stieg dabei bei der β-Abietinsäure von 66° auf 165°, bei der γ-Säure von 72° auf 183°. Eine Wasserabspaltung hatte nicht stattgefunden. Man wird damit die Paulsche Hypothese als widerlegt ansehen müssen.

Am eingehendsten sind die kolloidalen Eigenschaften des Schellacks untersucht worden. Hier sind es besonders die Löslichkeitsanomalien gewesen, die Anlaß zu einem ausführlicheren Studium dieser Verhältnisse gegeben haben. Es ist bekannt, daß gebleichter Schellack beim Aufbewahren seine Löslichkeit in Alkohol verhältnismäßig schnell einbüßt. In der Technik hilft man sich damit, daß man ihn unter Wasser aufbewahrt, wodurch eine wesentliche Verzögerung des Unlöslichwerdens, wenn auch keine völlige Sistierung der Veränderung erzielt wird. Wolff[76]) hat diesen Vorgang ausdrücklich als kolloidchemischen angesprochen und die geringen Mengen von Säureresten dafür verantwortlich gemacht, die noch von der Bleichung her in dem Schellack vorhanden sind. Daß die Säure auch schon in kleinen Mengen stark dispersionsvergröbernd wirkt, ist ja dem Verhalten vieler Kolloide durchaus analog. Bei dem Aufbewahren unter Wasser kann dann die Wasserstoffjonen-Konzentration so weit herabgesetzt werden, daß der Reaktionsverlauf nur noch sehr langsam vor sich geht. Auch die von Wolff gefundene Tatsache, daß gebleichter Schellack geringe Mengen von Salzsäure sehr fest adsorbiert, schließt sich dem Verhalten bekannter Kolloide an.

Besonders augenfällig wurde von Wolff[77]) die Kolloidnatur des Schellacks durch Herstellung rein wässeriger Schellacklösungen demonstriert. Beim vorsichtigen Ein-

---

[76]) H. Wolff, Kunststoffe 1914; Chem. Ztg. 1922, 265, 291.
[77]) H. Wolff, Chem. Umschau, 1916, 92.

gießen stark verdünnter alkoholischer Schellacklösungen in Wasser gelingt es, die Ausfällung zu vermeiden. Man erhält dann klare Lösungen, die das Tyndallphänomen sehr schön zeigen. Die geringste Spur von Säuren genügt allerdings, um sofortige Ausflockung zu bewirken.

Durch Einengen im Vakuum bei niedrigen Temperaturen gelang es Wolff dann einige Male, konzentrierte alkoholfreie oder nahezu alkoholfreie Lösungen zu erhalten, die sich durch eine tiefrote Färbung auszeichneten, jedoch unbeständig waren und rasch bis zur Ausflockung „alterten".

Daß auch die technisch viel verwendete Löslichkeit des Schellacks in alkalischen Lösungen (Soda-Boraxlösung, Alkalilaugen) nicht etwa auf einer Salzbildung beruht, sondern eine „Peptisation" darstellt, hat Wolff[78]) dann weiter gezeigt. Bei der Lösung in Sodalösung z. B. spaltete sich keine Kohlensäure ab. Die Boraxlösung trocknete zu einem nicht mehr löslichen, nur noch quellbaren Rückstand ein. Die Quellbarkeit nimmt bei mehrfachem Anfeuchten und Trocknenlassen bis zu einem Minimalwert ab.

Sehr interessant sind die Beobachtungen von Harries und Nagel[79]), denen es gelang, Schellacke von verschiedenen Eigenschaften ohne chemische Veränderung ausschließlich durch Behandeln mit Lösungsmitteln zu gewinnen: Zunächst beobachteten sie, daß beim Behandeln von Schellack mit Aether, der etwas Salzsäure enthielt, der Schellack seine Löslichkeit in Alkohol verlor. (Dies entspricht durchaus den oben ausgeführten Anschauungen von Wolff über das Unlöslichwerden des gebleichten Schellacks.) Der unlöslich gewordene Schellack löst sich noch in Kalilauge, wird aber dabei nur wenig hydrolisiert, im Gegensatz zu dem Originalprodukt. Löst man diese unlösliche Modifikation in Essig- oder Ameisensäure und fällt mit Wasser den Schellack wieder aus, so erhält man wieder einen alkohollöslichen Schellack, der aber gleichwohl mit dem Ausgangsprodukt nicht identisch ist, da er sich nur zu etwa 12 % durch 5/n-Kalilauge hydrolysieren läßt. Das alkohollösliche Produkt hat den Schmp. 108°, nachdem es sich bei 102° stark verfärbt hat. Die unlösliche Modifikation verändert sich selbst beim Erhitzen auf 240° nicht.

Man kann hieraus ersehen, wie sehr die Eigenschaften eines Harzes allein von kolloidchemischen Veränderungen abhängig sein können. Verseifbarkeit und Schmelzpunkt erliegen, wie wir soeben sahen, den weitesten Veränderungen, so daß diese scheinbar so charakteristischen Eigenschaften

[78]) H. Wolff, Farben-Ztg. 1922, [27], 3130.
[79]) Harries und Nagel, Kolloid-Ztschr. 1923, 247.

in der Tat bei den Harzen weder für die Identität noch für die Verschiedenheit von Harzen allein maßgeblich sind.

Es mag noch erwähnt werden, daß die kolloidalen Eigenschaften des Mastixharzes in der Medizin eine interessante Verwendung gefunden haben. Bei Syphilis und Tabes zeigt die Zerebrospinalflüssigkeit gegenüber der normalen eine veränderte Elektrolytkonzentration. Durch Einwirkung auf Goldhydrosole hat zuerst C. Lange diese als klinische Methode zu erkennen gelehrt. Von Emanuel[80]) wurde dann die Goldlösung durch Mastixlösung ersetzt.

Die Kolloidnatur der Harze macht sich auch bei den Salzen von Harzsäuren geltend. So sind besonders die Ammoniumsalze der Abietinsäuren stark kolloidal. Beim Versetzen von Lösungen von Kolophonium in Benzin mit einigen Tropfen Ammoniak erhält man Gele des Salzes mit Benzin, die oft ganz ungeheure Mengen von Benzin aufzunehmen imstande sind.

Auch das Verdicken von Harze enthaltenden Oellacken mit Farbkörpern beruht auf Kolloidvorgängen. Hier ist zwar oft eine Seifenbildung zwischen Harzsäure und basischen Farbkörpern, wie Zinkoxyd, die primäre Reaktion, jedoch tritt die eigentliche Verdickung nur durch die kolloidalen Eigenschaften dieser Seifen ein, so daß der Umfang der Seifenbildung nur sehr gering zu sein braucht. Uebrigens treten auch gelegentlich mit „inerten" Farbkörpern kolloidaler Beschaffenheit, wie Tonen und Ockern, ähnliche Verdickungen ein, die dann rein kolloidale Vorgänge ohne Hinzutreten einer chemischen Umsetzung darstellen.

Einteilung der Harze.

Die Harze pflegt man in verschiedene Gruppen einzuteilen. Das Prinzip, nach dem diese Einteilungen vorgenommen werden, ist sehr verschieden. So teilt man nach der äußeren Erscheinung oder nach chemischen Grundsätzen ein, wobei auch beide Einteilungsarten nebeneinander bestehen.

Vielfach unterscheidet man drei große Klassen von Harzen:

1) Balsame,
2) Harze,
3) Gummiharze.

Die erste Klasse umfaßt die dauernd flüssigen oder zähen Produkte, die zweite die festen oder nach verhältnismäßig kurzer Zeit fest werdenden Harze. Die dritte Gruppe,

80) Emanuel, Berlin. Klin. Wochenschrift 1915. 792.

die der Gummiharze, endlich enthält diejenigen Harze, die — meist aus den Milchsäften stammend — neben dem eigentlichen Harz oft sehr große Mengen, ja bisweilen überwiegend, Pflanzengummi enthalten.

Auf rein chemischer Grundlage beruht die Einteilung von Tschirch[81]), der eine große Zahl von Harzklassen unterscheidet:

A. Resinharze (Esterharze, Resinresine).
Charakteristischer Bestandteil: Ester.

I. Resinotannolresine. Liefern bei Verseifung gefärbte Resinotannole und aromatische Säuren der Benzoe- oder Zimtsäurereihe. Die Resinotannole dürften ursprünglich nicht vorhanden gewesen sein, sondern Oxydationsprodukte von Resinolen sein.

In diese Gruppe gehören die sogen. Benzharze, wie Benzoe, Perubalsam, Tolubalsam, Akaroidharz, Palmendrachenblut, Aloeharz, Ammoniakum, Galbanum, Sagape, Asant, Umbelliferen-Opoponax.

II. Resinolresine. Liefern bei der Verseifung farblose Resinole und aromatische Säuren, besonders Zimtsäure. (Hierher gehören Styrax und die „Protoresine" der vorherigen Gruppe[82]).

B. Resenresine (Resenharze).
Charakteristischer Bestandteil: Resene (indifferente Stoffe).

Hierher gehören die Harze der Burserazeen, wie Myrrha, Burserazeen-Opoponax, Bdellium, Olibanum, Takamahak, Elemi, Mekkabalsam. Ferner Anakardiazeenharze, wie Mastix und Chiosterpentin. Dipterokarpazeenharze, wie Dammar, Gurjunbalsam).

C. Resinolsäureharze (Resinolresine).
Charakteristischer Bestandteil: Freie Harzsäuren.
Hierher gehören vor allem die Koniferenharze, sowie diejenigen Kopale, die von Caesalpinoideen stammen, ferner Kopaivabalsam.

D. Resinolharze (Resinolresine).
Charakteristischer Bestandteil: freie Harzalkohole, z. B. Guajakharz.

E. Aliphatoresine (Fettharze).
Das einzige aus aliphatischen Verbindungen bestehende Harz, der Stocklack, fällt hierunter, s. a. S. 297.

F. Chromoresine (Farbharze).
Charakteristischer Bestandteil: Gefärbte Substanzen unbekannter Natur. Hierher gehört das Gummigutt.

---

[81]) Tschirch, Harze und Harzbehälter.

[82]) Nach Tschirchs neuerer Bezeichnungsweise wären die Ester der Resinole dann als Protoresine zu bezeichnen, die daraus erst nachträglich entstehenden Tannolester als „Teleutoresine".

G. Enzymoresine.
Charakteristischer Bestandteil: Enzyme, wie die Oxydase des Japanlackes, der hierher gehört[88]).

H. Glukoresine.
Charakteristischer Bestandteil: Glukoside.
Jalape-, Turpetharz und Skammonium sind hierzu zu rechnen.

Eine letzte Klasse von Harzen, die in diesem Buche aber nicht weiter besprochen wird, stellt Tschirch in den „Laktoresinen", welche die Kautschuk und Guttapercha bildenden Milchsäfte umschließen.

K. Dieterich teilt auf Grund der Tschirchschen Untersuchungen die Harze nur in drei Gruppen ein:

1. Harze, die Ester aromatischer Säuren enthalten.
2. Harze, die Ester von Harzsäuren (Resinolsäuren) enthalten.
3. Harze, die keine Ester, wohl aber freie Harzsäuren, event. neben indifferenten Stoffen (Resenen) enthalten.

Andere Systeme zur Einteilung der Harze sollen nicht angeführt werden, da sie weder neue Gesichtspunkte aufweisen, noch sich weiterer Verbreitung erfreuen.

Alle diese Einteilungen haben von bestimmten Gesichtspunkten aus ihren Wert, jedoch auch ihre Mängel. Es liegt nahe, die Tschirchsche Einteilung vom Standpunkte der chemischen Zusammensetzung vorzuziehen, indessen läßt sich die Tatsache nicht verkennen, daß vielfach die chemische Erforschung noch nicht so weit gediehen ist, daß man vor Irrtümern geschützt ist. Ueberdies erscheinen einige der Tschirchschen Klassen nicht hinreichend motiviert (s. o.).

Wir wollen diesen Schwierigkeiten hier aus dem Wege gehen und die Reihenfolge der Harze nach botanischen Gesichtspunkten vornehmen, d. h. die Harze nach den Pflanzenfamilien, zu denen die harzliefernden Pflanzen gehören, zusammenfassen. Ohne weiteres werden dabei vielfach auch die chemisch einander nahe stehenden Harze nahe beieinander stehen. Denn es scheint so, als ob die Harze der

---

88) Es mag bedenklich erscheinen, die Chromoresine und die Enzymharze als besondere Klassen aufzustellen. Man könnte mit gleichem Recht bei den Akaroiden die stark gefärbten Tannole als „charakteristischen Bestandteil" ansehen, wie das Vorhandensein von Estern als entscheidend hinstellen. Bei dem Japanlack kann man wiederum die Resinole, aus denen er besteht, als ebenso charakteristisch betrachten, wie das Vorhandensein eines Enzyms, zumal beide Lacke nur je einen Vertreter enthalten.

gleichen Pflanzenfamilien auch gewisse chemische Aehnlichkeiten aufweisen. So finden wir z. B. bei den Koniferen ausnahmslos Harze, die fast nur aus Harzsäuren bestehen.

Die Harze sollen hier zunächst nach den zugehörigen Pflanzenfamilien aufgeführt und dann einzeln in der gleichen Reihenfolge abgehandelt werden.

I. Gymnospermae.

a) Abietineae:	1. Terpentine.
	2. Kolophonium
	3. Gemeines Harz.
	4. Ueberwallungsharz.
	5. Kanadabalsam.
	6. Bernstein.
b) Cupressineae:	Sandarak.
c) Araucariaceae:	1. Kaurikopal.
	2. Manilakopal.

II. Monocotylae.

a) Palmae:	Drachenblut.
b) Liliaceae:	1. Aloe.
	2. Akaroidharze.

III. Dicotylae.

a) Piperaceae:	1. Kawa-Kawa-Harz.
	2. Kubebenharz.
b) Moraceae:	Kautschukharze.
c) Berberidaceae:	Podophyllumharz.
d) Hamamelidaceae:	Styrax.
e) Leguminosae:	
a) Caesalpinioideae:	1. Kopaivabalsam.
	2. Gurjunbalsam.
	3. Kopale außer Kauri und Manila.
b) Papilionatae:	1. Tolubalsam.
	2. Perubalsam.
f) Zygophyllaceae:	Guajak.
g) Burseraceae:	1. Elemi.
	2. Mekkabalsam.
	3. Myrrhe.
	4. Opoponax (s. a. Umbelliferen).
	5. Weihrauch.
h) Euphorbiaceae:	Euphorbium (s. a. Drachenblut II, A).
i) Anacardiaceae:	Mastix.
k) Guttiferae:	1. Gummigutt.
	2. Takamahak.
l) Dipterocarpaceae:	Dammar.

m) Umbelliferae:	1. Ammoniakum.
	2. Asant.
	3. Galbanum.
	4. Opoponax.
n) Styraceae:	Benzoe.
o) Oleaceae:	Olivenharz.
p) Convolvulaceae:	1. Jalappe.
	2. Skammonium.
q) Compositae:	Laktukarium.

Spezieller Teil.

I. Gymnospermae.

a) Abietineae.

1. Terpentine.

Terpentine werden heute die Balsame der verschiedensten Abietineen genannt. Nordamerika und eine Reihe europäischer Staaten sind die Hauptlieferanten. In Amerika werden als Stammpflanzen[84]) Abies balsamea, Pinus strobus, P. resinosa, P. toeda (White-Pine Fichte) genannt; in den Landstrichen von Virginia südlich bis Florida und von Karolina bis Florida soll hauptsächlich Pinus palustris geharzt werden. P. toeda und P. palustris sind die Hauptlieferanten für den Terpentin. Auch Pinus cubensis wird auf Harz ausgebeutet. Pinus maritima und (weniger) P. haricio sind in Frankreich, Spanien, Portugal und Algier Terpentinlieferanten. Sonst kommen für Europa Picea excelsa (auch in Deutschland), Abies pectinata, Pinus silvestris, in den Karpathen auch Pinus Cembra in Betracht. Für Asien werden Pinus Khasiana (Assam), P. Merkusii (Birma), P. orientalis Link und P. longifolia Roxb. genannt[85]).

Entstehung und Gewinnung der Terpentine.

Der Balsam entsteht z. T. in der Rinde, z. T. auch im Holzkörper, vor allem wohl aus dem Zellinhalt, namentlich der Stärke, z. T. auch aus der Zellwand. In der Tanne konnten Harzgänge lange nicht gefunden werden, und als sie dann von Dippel[86]) entdeckt waren, wurde von anderer Seite behauptet, daß es sich nur um pathologische Bildung handle, die durch weitgehende Verwachsung verschleiert sei[87]). Sehr eingehend ist von H. Mayr[88]) die Verteilung des Harzes in den Bäumen untersucht worden.

---

[84]) Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 194, I, 257.
[85]) Tschirch, Harze und Harzbehälter 1906, I, 514.
[86]) Dippel, Botan. Ztg. 1863, 253.
[87]) Tschirch und Nottberg, Arch. f. Pharm. 1897.
[88]) H. Mayr, „Das Harz der Nadelhölzer", Berlin 1894.

Nach ihm ist das Wurzelholz am harzreichsten, dann folgt der Wurzelanlauf und der Erdstamm bis etwa 2 m über dem Erdboden, dann das Astholz, weiter der bekronte und endlich der astlose Stamm. Interessant ist auch, daß die Harzmenge auf der Südseite des Baumes größer ist, als auf der Nordseite, daß wärmeres Klima und höheres Alter der Bäume einen größeren Harzgehalt mit sich bringen.

Die folgenden Zahlen (v. H. Mayr, a. a. O.) geben ein Bild von dem Gehalt einiger Bäume an Balsam und an dem ätherischen Oel, das in dem Balsam enthalten ist.

	Balsamgehalt in 1 cbm Splintholz	Gewichtsteile Terpentinöl in 100 Gew. Tln. Balsam
Kiefer	21,1 kg	33,4
Lärche	18,3 „	38,2
Fichte	9,4 „	32,4
Tanne	3,2 „	60,0

Unter Berücksichtigueng der Splintmenge berechnete Mayr für das erste Jahr der Harzung für einen Durchschnittsbaum von 1 cbm Schaftinhalt für

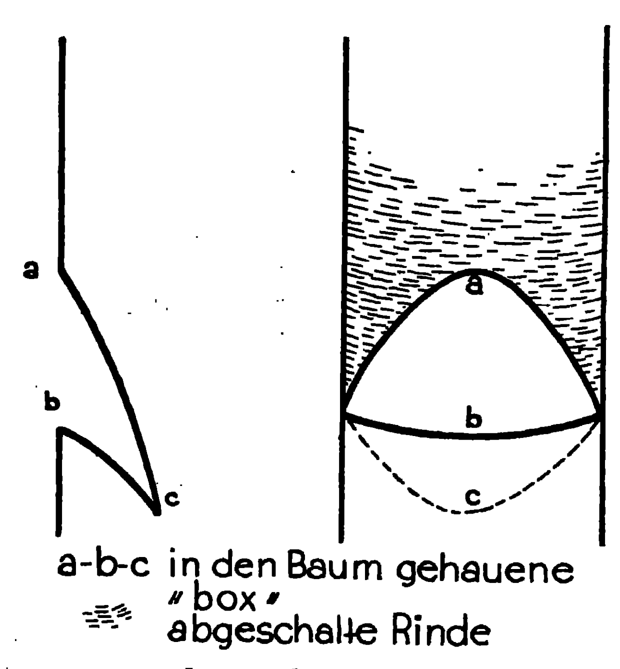
Pinus silvestris L.	7,4 kg	Pinus Merkusii	6,0 kg
Larix europaea DG	6,1 „	„ australis	4,2 „
Pinus abies L.	3,1 „	„ austriaca	3,8 „
Abies pectinata DC	1,1 „	„ maritima	3,0 „
Pinus Khasiana	7,0 „		

Die Gewinnung der Terpentine.

ist in den verschiedenen Gegenden verschieden, beruht jedoch stets auf dem gleichen Prinzip.

Die natürliche Balsamexkretion wird durch Anschneiden oder Herausschälen der Rinde vermehrt. Unterhalb der Verletzungen werden Vorrichtungen zum Auffangen des Balsams angebracht. Dabei werden die Vorratsgefäße teilweise unmittelbar aus dem Baume herausgehauen. Diese letztgenannte Art war lange in Amerika üblich und wird wohl teilweise auch jetzt noch ausgeübt (sie wird als box-system bezeichnet). Man schlägt dabei unten am Baume eine Höhlung ein, deren Gestalt sich aus den abgebildeten Querschnitten ergibt. Oberhalb der Höhlung wird dann der Baum von der Rinde und der obersten Holzschicht befreit. Die freigelegte Stelle wird vom März bis Oktober monatlich um etwa 2 Zoll nach oben vergrößert. Die „boxen“ fassen etwa ½ Liter. Sobald sie gefüllt sind, werden sie ausgeschöpft. Im ersten Jahre werden sechs bis acht solcher Ausschöpfungen („dipping“) vorgenommen. 10 000 boxes lie-

fern zusammen bei jedem „dipp“ 40 Faß dip gum oder soft gum von 240 Pfund (Alabamagewicht). Wenn das Exkret im November oder Oktober wegen der eintretenden Kühle zu erstarren beginnt, wird es von der Oberfläche des Baumes und der box mit Messern abgeschabt. Dieses Produkt heißt in Amerika „hard gum“ oder „scrape“ (s. a. unter „Gemeines Harz“).



a-b-c in den Baum gehauene „box“
abgeschalte Rinde

Nach dem vierten Jahre hört man gewöhnlich mit der Harzung auf, da das Terpentin schlecht und die Ausbeute zu gering wird. Nur in Nord-Karolina zapfen kleinere Grundbesitzer die Bäume länger, bis zu etwa 10 Jahren, an, wobei dann neue „boxes“ eingeschlagen werden („reboxing“ genannt).

Neben dem Boxsystem hat sich immer mehr das „cup and gutter-system“ ausgebreitet, das eine bedeutende Verbesserung darstellt, da die Bäume geschont werden, die bei dem Boxsystem durch die tiefgreifende Zerstörung des Stammes natürlich sehr leiden. Man befestigt bei dieser Art der Harzung unmittelbar am unteren Rande des Einschnittes Blechrinnen. Der untere Rand der Schälstelle bildet einen stumpfen mit der Spitze nach unten zeigenden Winkel. Die Rinnen werden an den Schenkeln dieses Winkels befestigt. Unterhalb der Spitze wird ein Becher aufgehängt, in den nun, durch die Rinnen geleitet, der Balsam

fließt. Die Ausnutzung ist so normalerweise acht Jahre, also doppelt so lang ausführbar, wie beim Boxsystem. Außerdem ist der Ertrag besser, da die starke Verwundung des Stammes den Balsamertrag herabsetzt.

Dies sind die beiden prinzipiellen Methoden, die sich in etwas gewandelter Ausführung überall wiederfinden.

Sehr exakte Untersuchungen über die Harzung hat E. Münch[89]) angestellt:

Die Harzgänge sind gewöhnlich so weit gefüllt, daß die Sekretionszellen zusammengedrückt erscheinen. Bei Verwundung schwellen sie durch Aufnahme von Wasser wieder an. Die Größe nimmt nach außen hin zu. An den Kreuzungspunkten gehen die Lumina ineinander über, so daß auf weite Bezirke hin der Balsam sich ergießen kann. Die Vermehrung der Harzgänge nach Verwundung beträgt das mehrfache der ursprünglichen Zahl, jedoch ist ein Zusammenhang zwischen der Zahl der Harzgänge und der Harzausbeute nicht ersichtlich.

Der für einen Anschnitt mögliche Maximalertrag wird erst bei acht- bis vierzehntägigen Pausen erzielt. Flache Einschnitte bei kurzen Pausen liefern mehr Harz als 1 cm tiefe, wenn im Frühjahr geharzt wird; dagegen sind im Spätsommer tiefere Schnitte bei längeren Pausen ertragreicher. Der Harzertrag steigt mit der Breite der Lachten, doch ist es zwecklos, zwei Schnitte gleichzeitig übereinander anzubringen.

Nach dem ersten Anschnitt sinkt der Harzertrag beträchtlich, wenn der zweite früher als nach 3—4 Wochen erfolgt. Hohe Wärme scheint die Ausbeute zu steigern, wenn auf warmes Wetter eine Regenperiode folgt. Mangel an Niederschlägen und Lufttrockenheit wirken ungünstig ein.

Einteilung der Terpentine.

Die Terpentine werden im Handel meistens in „gewöhnliche" und „feine" eingeteilt, eine Einteilung, die auch hier befolgt werden soll. Zu den „feinen Terpentinen" zählt man den Balsam der Lärche und der Weißtanne. Früher wurden diese nach den vorzugsweisen Gewinnungsgegenden als „Venetianischer" bzw. „Straßburger Terpentin" bezeichnet. Der Name „Venetianischer Terpentin" wird auch heute noch gebraucht, jedoch werden so leider auch andere Terpentine und sogar terpentinähnliche Kunstprodukte bezeichnet, so daß man ausdrücklich „echten" Venetianischen Terpentin verlangen muß, wenn man ihn haben will. Auch der wenig

[89]) E. Münch, Ang. Botanik 1920, 76.

vorkommende karpathische Balsam (von Pinus Cembra) wird zu den feinen Sorten gerechnet und ebenso der Kanadabalsam, den man aber wohl im allgemeinen gesondert betrachtet. Dies soll auch hier geschehen. Die übrigen Balsame werden den „gemeinen Terpentinen" zugerechnet.

Gemeiner Terpentin (Terebinthina communis der Pharmacopoeen).

Je nach Gewinnungsart und Herkunft stellen diese Terpentine hellgelbe bis bräunliche dünner- oder dickflüssige Massen dar. Sie sind fast immer ziemlich trübe und bisweilen so reichlich mit Kristallen von Harzsäure (Abietinsäure?) durchsetzt, daß sie fast körnig erscheinen. Aber auch in den relativ klaren Produkten dieser Art sind stets diese charakteristischen „wetzsteinförmigen" Kristalle aufzufinden, die am leichtesten im Polarisationsmikroskop oder unmittelbar nach Zugabe eines Tropfens Alkohol zum Präparat zu sehen sind. Nach kurzer Zeit werden die Kristalle aber stark korrodiert und verschwinden schließlich. Die Gegenwart dieser Kristalle in „feinen" Terpentinen, erweist fast mit Sicherheit die Gegenwart von „gemeinem" Terpentin.

Die feinen Terpentine sind meist völlig klar, zeigen aber, auch wenn sie trübe sind, nicht die charakteristischen Kristalle der gemeinen Terpentine. Die Farbe der feinen Terpentine ist blaßgelb bis etwas grünlich-gelb. Der Straßburger Terpentin (kaum noch vorkommend) ist etwas dünnflüssiger als der Venetianische und trocknet rascher.

Chemische Zusammensetzung der Terpentine.

Die Terpentine bestehen aus dem Harz und dem Terpentinöl. Die Menge des Terpentinöls schwankt in weiten Grenzen, etwa 10—35 Prozent, und wird u. a. auch durch die Art der Harzung weitgehend verändert. Auch fanden sich vielfach im Handel früher (jetzt weniger) Terpentine, die durch partielle Destillation von einem Teil des Terpentinöls befreit waren.

Das Harz stellt im wesentlichen ein Gemenge von Harzsäuren dar. Trotz aller Untersuchungen sind die Ansichten noch recht widersprechend. Tschirch hat mit seinen Schülern eine größere Zahl von Terpentinen nach seiner Methode untersucht. Die Resultate sollen in den folgenden Tabellen in den wichtigsten Punkten widergegeben werden. Trotzdem hier die Harzsäuren zum großen Teile

kristallisiert erhalten werden konnten, ist durchaus ungewiß, ob es sich bei den verschiedenen Säuren tatsächlich um verschiedene Produkte handelt oder ob verschiedene Säuren vielmehr Modifikationen der gleichen Säuren sind. Besonders kann es sich um Scheintrennungen handeln, hervorgerufen durch die stark kolloiden Eigenschaften dieser Harzsäuren. Selbst die gute Kristallisation einiger dieser Säuren lieferte nicht immer Substanzen mit scharfem Schmelzpunkt. Jedenfalls handelt es sich hier um nahe mit einander verwandte Körper, vielleicht oft nur Stellungs- oder Raumisomere, die wohl auch leicht ineinander übergehen (s. a. Teil I, Resinolsäuren).

Außer diesen charakteristischen Harzsäuren finden sich in den Terpentinen sauerstoffreichere Harzsäuren, die in Benzin unlöslich sind. In Analogie zu den oxydierten Fettsäuren sah Fahrion[90]) in diesen Bestandteilen Oxyharzsäuren. Dieser Anschauung entstand in Aschan[91]) ein Gegner, der den Nachweis zu führen sucht, daß es sich hier um eine besondere Art von Harzsäuren handelt, die er als „Kolophensäuren" mit der Formel $C_n H_{2n-10} O_4$ bezeichnet. Jn einer längeren Diskussion[92]) sagt Aschan, daß die Oxysäuren Fahrions Gemische gewesen seien, während seine Kolophensäuren einheitliche, wohl definierte Substanzen seien. Von den Harzsäuren trennte Aschan die Kolophensäuren durch Herstellung der Natriumsalze und Ausfällen durch Kohlensäure, die nur die Natriumsalze der Kolophensäuren, nicht aber die der Harzsäuren zerlegt. Fahrion gibt dann zu, daß die Kolophensäuren Aschans substantiell von seinen Oxysäuren verschieden seien, aber genetisch bestände dennoch ein Zusammenhang insofern, als die Kolophensäuren durch Autoxydation aus den Harzsäuren entstanden seien. Die aus strukturellen Gründen von Aschan dagegen erhobenen Widersprüche, da die Abietinsäure nicht zwei Doppelbindungen enthalte, sondern nach Virtanen diäthylenisch gebaut sei, weist Fahrion mit dem Hinweis zurück, daß von anderen Forschern der Abietinsäure außer einer Doppelbindung noch eine Brückenbindung zugesprochen werde, die die Reaktion ermögliche.

Kennzahlen und Untersuchung der Terpentine.

Die Kennzahlen der Terpentine schwanken in recht weiten Grenzen, und hängen z. T. von dem Gehalt an Ter-

[90]) Fahrion, Ztschr. ang. Ch. 1907, 356.
[91]) O. Aschan, Ber. 1921, 867.
[92]) O. Aschan, Ber. 1921, 1944; ebenda 1922, 1, 707.

pentinöl ab. Die in der Literatur angegebenen Zahlen, die mit der Erfahrung des Verf. d. übereinstimmen, schwanken etwa zwischen folgenden Werten:

	Säurezahl		Verseifungszahl		Differenzzahl	
	Grenzen	häufigste Werte	Grenzen	häufigste Werte	Grenzen	häufigste Werte
gewöhnl. Terpentine	108—145	110—125	105—180	115—130	2—60	5—20
Lärchenterpentin ..	65—100	65-75	85—130	110—130	0—55	35—55

Beide Terpentine sind in fast allen organischen Lösungsmitteln vollkommen löslich, die gewöhnlichen aber in Petroläther nur mit einem Rest von etwa 5 Prozent, während die feinen oft in Schwefelkohlenstoff nicht ganz und in Petroläther bisweilen fast restlos löslich sind.

Die Untersuchung hat sich gewöhnlich darauf zu erstrecken, ob ein Terpentin ein natürliches oder ein „Kunstterpentin" ist. Bei Vorliegen eines „feinen" Terpentins ist auch zu prüfen, ob ein Verschnitt mit „gewöhnlichem" Terpentin in Frage kommt.

Einen gewissen Anhalt geben die obenstehenden Kennzahlen. Die Gegenwart von Kunstterpentinen, die meist aus einer Lösung von Kolophonium in Harzöl, Benzin usw. bestehen, ist am sichersten durch Wasserdampfdestillation und die Untersuchung des dabei übergehenden Lösungsmittels zu ermitteln. Dabei kann man sich mit Vorteil der Refraktion und der Bromzahl bedienen.

Die Refraktion des Destillates liegt bei reinen Terpentinen zwischen 1,469 und 1,472 bei 20°. Die Bromzahl ist etwa 210—240. 0,5 ccm des Destillates werden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 5 ccm verd. Schwefelsäure versetzt (20prozentig). Unter kräftigem Schütteln läßt man nun eine n/10-Kaliumbromatlösung (13,296 $KBrO_3$, 50 g KBr. zu 1000 ccm gelöst) einfließen, bis die Lösung mindestens 1 Minute gelb bleibt. Bromzahl = 8 a, wenn a die Zahl der verbrauchten ccm Bromatlösung ist.

Eine brauchbare, wenn auch allein nicht ausschlaggebende Probe ist die von Hirschsohn.

a) Man schüttelt ein Teil Terpentin mit 5 Teilen Ammoniak (d = 0,96) und erwähnt dann nach Beobachtung der eintretenden Erscheinungen im siedenden Wasserbad:

	kalt	heiß
Venetianischer Terpentin:	keine Verteilung	milchige Flüssigkeit
Gewöhnlicher „ :	zergeht leicht (milchig)	klar
Kunstterpentin :	bald gallertig erstarrend, verteilt sich	erst klar, dann trübe

b) Man schüttelt einen Teil Terpentinöl mit 3 Teilen Alkohol von 80 Vol.-Prozent und erwärmt dann wieder im Wasserbad:

	kalt	heiß
Venetianischer Terpentin:	fast klare Lösung	wie kalt
Gewöhnlicher „ :	scheidet sich z. T. ab	klar
Künstlicher „ :	trübe Lösung und Ausscheidung (nicht immer!)	wie kalt

Die Entdeckung von gewöhnlichem Terpentin in feinem ist am sichersten durch die mikroskopische Untersuchung zu erbringen, zweckmäßig nach kurzer Behandlung mit 80—85prozentigem Alkohol und Zentrifugieren. Der Rückstand weist dann bei Anwesenheit von gewöhnlichem Terpentin charakteristische „wetzsteinförmige" Kristalle von Abietinsäure auf.

Nach E. Stock[93]) enthalten die Handelsterpentine oft mineralische Beimengungen. Zusätze von 5, zuweilen auch 6 Prozent waren keine Seltenheit. Es ist klar, daß solche Zusätze entweder Verschnitte oder Zeichen unsorgfältiger Gewinnung des Terpentins sind. Gute Terpentinsorten haben Aschengehalte von wenigen Zehntelprozenten. Jedenfalls erscheint es aber zweckmäßig, auch den Aschengehalt zu bestimmen. Ein Aschengehalt über 5 Prozent ist auf jeden Fall beanstandenswert und — nach meiner Ansicht — ist ein über 2 Prozent liegender Aschengehalt wenigstens als Zeichen eines nicht erstklassigen Produktes anzusehen.

Das D.A.B. VI stellt folgende Anforderungen:

Terpentin ist dickflüssig, riecht eigenartig und schmeckt bitter. Die im Terpentin meistens vorhandenen kristallinischen Ausscheidungen schmelzen im Wasserbade; Terpentin ist dann gelblichbraun und fast klar, trübt sich jedoch beim Erkalten wieder.

Mit 5 Teilen Weingeist gibt Terpentin eine klare Lösung, die mit Wasser angefeuchtetes Lakmuspapier rötet.

10 g Terpentin werden mit Wasserdampf destilliert, bis etwa 250 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird nach Zusatz von 50 g Natriumchlorid dreimal mit je 25 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden durch ein trockenes Filter in ein trockenes vorher gewogenes Kölbchen filtriert und durch Destillation vom Petroläther befreit. Das Gewicht des zurückbleibenden, völlig farblosen Oels muß mindestens 1,5 g betragen.

Das Harz der Jeffreykiefer (Pin. Jeffreys) liefert nach A. Dubosc[94]) im Mittel (aus fünf Proben) rund 10 Prozent ätherisches Oel und 88 Prozent Kolophonium. Das ätherische Oel soll hauptsächlich aus n-Heptan bestehen, ferner soll es einen Aldehyd enthalten, der ein Gemisch aus aktivem und razemischem Zitronellal zu sein scheint. Das Kolophonium hatte die Säurezahl 147 und die Verseifungszahl 178.

G. Dupont und L. Desalbres[95]) haben die Zusammensetzung einiger Terpentinöle genauer untersucht. Französisches und griechisches Terpentinöl lieferte Pinen von gleicher Dichte d_{15} 0,8620 und Brechung nD_{13} = 1,4650, während [α]D beim Pinen aus griechischem Terpentinöl = 48,85° war und beim französischen = — 46,65°.

---

93) E. Stock, Die Grundlagen des Lack- und Farbenfaches, Bd. III, Seite 149.

94) Dubosc, La Parf. moderne 17, 120.

95) Dupont und Desalbres, Bull. Soc. Ch. d. Fr. 1923, 1252, s. a. Compt. Rend. 176, 1881, s. a. Zentrbl. 1923, III, 1520.

Zusammensetzung der Terpentine.

		Lärchenterpentin Larix decidua	Österreichischer Terpentin Pinus Laricio Poir	Straßburger Terpentin Abies pectinata	Juraterpentin Picea vulgaris Link	Bordeaux Terpentin Pinus Pinaster Solander
In Ammonkarbonat löslich		—	Larikopininsäure amorph 25 % $C_{21}H_{30}O_3$	Abietinsäure amorph 8—10 % $C_{12}H_{20}O_2$	Picea-Pimarinsäure amorph 2—3 % $C_{12}H_{20}O_2$	Pimarinsäure amorph 6—7 % $C_{14}H_{22}O_2$
In Soda löslich	kristallisierend	Larizinolsäure 4—5 % $C_{20}H_{30}O_2$	Larikopinonsäure 34 % $C_{20}H_{28}O_4$	Abietolsäure 1,5—2 % $C_{20}H_{28}O_2$	Picea-Pimarsäure 1,5—2 % $C_{20}H_{30}O_2$	Primarsäure 8—10 % $C_{20}H_{30}O_2$
	amorph, fällt aus alkohol. Lösg. mit alkohol. Bleiazetatlösung	α-Larinolsäure $C_{18}H_{26}O_2$	—	α-Abietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$	α-Picea-Pimarolsäure $C_{25}H_{44}O_2$	α-Pimarolsäure $C_{18}H_{22}O_2$
	amorph fällt nicht mit alkohol. Bleiazetat	β-Larinolsäure $C_{18}H_{26}O_2$ α- und β-Säure zusammen 55/60 %	—	β-Abietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$ α- und β-Säure zusammen 46/50 %	β-Picea-Pimarolsäure $C_{25}H_{44}O_2$ α- und β-Säure zusammen 48/50 %	β-Pimarolsäure $C_{18}H_{26}O_2$ α- und β-Säure zusammen 48/50 %
Ätherisches Öl	leichtflüchtig schwerflüchtig	15—16 % 5—6 %	} ca. 35 %	24—25 % 4—6 %	32—33 %	— 25—26 %
Resen		14—15 %	ca. 2 %	12—16 %	10—12 %	3—4 %
Bernsteinsäure Bitterstoff und Verunreinigungen		ca. 0,1 % 2—4 %	— ca. 3—4 %	0,05—0,08 % 1—2 %	Spuren 1—2 %	Spuren 1—2 %

Im indischen Terpentinöl von Pinus longifolia fand Dupont[96]: 1-Pinen 24,8 %, Nopinen 9,7 %, d-Terpen + Δ^3 Caren 37,6 %, 1-Terpen 1,7 %, Oxydationsprodukte und Longifolen 20,3 %. Rückstand 5,9 %.

Shinosaki und Ono geben die Zusammensetzung von chinesischem Terpentin zu 8,5 Oel, 84,35 Harz und 7,5 Prozent Verunreinigungen und Wasser an. Das Oel besteht zum größten Teil aus 1-α-Pinen und etwa 11 Prozent eines neuen Sesquiterpens.

2. Kolophonium.

Das Kolophonium gilt als das Prototyp der Harze, obwohl es im Sinne unserer Definition nicht ein Harz, sondern ein Harzprodukt ist. Zu seiner Herstellung dienen die Koniferenbalsame (Terpentine), aus denen zunächst durch Destillation mit Wasserdampf das ätherische Oel (Terpentinöl) abdestilliert wird. Der kristallinische Rückstand wird dann so lange geschmolzen, bis er amorph wird. Eine andere Art der Darstellung, die im Weltkriege für Deutschland vielfach empfohlen wurde, die aber keine praktische Bedeutung hat, ist das Extraktionsverfahren, nach dem harzhaltiges Holz entweder mit organischen Lösungsmitteln oder mit Alkalien, auch mit Ammoniak, extrahiert wird. Die Extrakte werden dann bei Verwendung von organischen Lösungsmitteln eingedampft, bei Verwendung von Alkalilösungen zur Zersetzung der gebildeten Harzseife angesäuert. Bei Benutzung von Ammoniak kann einfach eingedampft werden, da sich die Ammonsalze der Harzsäuren zersetzen und der Abdampfrückstand nach einigem Erhitzen freies Harz darstellt.

Aeußere Eigenschaften. Das Kolophonium stellt die bekannten glasigen Stücke dar, deren Farbe aber außerordentlich verschieden ist (siehe unter „Handelssorten"). Die Farbe des Kolophoniums hängt teils von der Art der Gewinnung, der Dauer des Schmelzens, der angewendeten Temperatur usw. ab, ist aber auch auf die Farbe des als Ausgangsprodukt dienenden Terpentins zurückzuführen. Bei der Beschreibung der Terpentine wurde bereits angeführt, daß die Verwundungen der Bäume zur Harzgewinnung immer mehr vergrößert werden. Je weiter diese gehen, um so größer ist auch der Weg, den der Balsam bis zu den „boxes" oder den Sammeleimern zurückzulegen hat, in denen der Balsam aufgefangen und gesammelt wird. Je weiter aber der Weg ist, um so umfangreicher wird die Oxydation der Harzsäuren und um so dunkler wird der Balsam und das aus ihm gewonnene Kolophonium.

---

[96]) Dupont, Ann. d. Ch. 1924, 184.

In Deutschland wurde in alten Zeiten vielfach geharzt. Die Harzer waren nach Schwalbe[97]) eine wichtige Gewerbeklasse, die mit besonderen Rechten ausgestattet war. Zur Harzung benutzte man besonders die Fichte.

Während des Weltkrieges griff man dann auf die lange unterlassene Harzung wieder zurück und sammelte zunächst das in den Wildschälwunden entstandene Harz. In wildreichen Gegenden kam man dabei auf 100 kg Harz für je 1 ha Waldbestand.

Nach Untersuchungen in der Versuchsstation Eberswalde bestand dieses Harz aus durchschnittlich 80 Prozent Harz und 20 Prozent Verunreinigungen (Rinde). Das Harz war ein Gemisch von Harzsäuren und Estern, von denen sich die ersteren technisch abtrennen und verwerten ließen.

Die Kiefern erwiesen sich mit 3—4 Prozent Rohharz als wesentlich harzreicher als die Fichten mit 1 Prozent. Auf den Stamm der deutschen Kiefer kann man nach Schwalbe (a. a. O.) etwa 2 kg Balsam rechnen, der aber ärmer an Terpentinöl ist als der amerikanische und durchschnittlich nur 14 Proz. ätherisches Oel enthält. Schwalbe berechnet die mögliche Ausbeute pro 1000 ha zu je 300 harzbaren Stämmen für je 1 ha auf 25 000 kg Rohbalsam.

Schwalbe macht auch interessante Angaben über den Harzgehalt aus gefällten Kieferbäumen, bei denen nur das Reisig und das Stubbenholz in Frage kommt, da ja der Stamm viel zu wertvoll ist, als daß er zur Harzung dienen könnte.

Reisig enthält so wenig Terpentinöl und Harz, daß eine Ausbeutung nicht lohnend erscheint. Bei dem Stubben- oder Wurzelholz ist der Splint und Kern des eigentlichen Wurzelholzes vom untersten Stammende ziemlich arm an Harz und Terpentinöl, dagegen enthält das Kernholz diese Stoffe reichlich.

Auf 100 kg wasserfreies Holz berechnet, ergab sich:

	Harz %	Terpentinöl %
In der Wurzel	8,1	1,1
Im Stammende-Splint . .	7,5	0,8
Im Stammende-Kern . .	13,3	5,7

Das zerkleinerte Stubbenholz wurde dabei mit Aetzlauge bis auf 170° (8—10 Atm. Druck) erhitzt, das Terpentinöl abdestilliert, das Harz nach beendigter Kochung mit Säure abgeschieden und ausgeäthert.

Sehr genaue Angaben über die während des Weltkrieges ausgeführte Harzung in Ungarn, Bosnien usw. macht

[97]) Schwalbe, Farben-Ztg. 1917, 488.

G. Austerweil[98]). Die Gewinnung des Wurzelholzes wurde durch Sprengung der Stubben ausgeführt, vor allem mit Chloratsprengstoff, von dem 1 kg für 326—350 kg Stockholz verbraucht wurde. Außerdem waren zur Gewinnung von einem 10 t-Waggon Stockholz auf Sandboden etwa 40—50 Mann und 10 Zugpferde nötig, bei Steinboden etwa dreimal so viel. Die Zerkleinerung des Holzes wurde mit einer Holzraspelmaschine oder mit einer Schlagkreuzmühle vorgenommen. Vorzerkleinerung mit Kreissäge und Motorhacke. Die Extraktion wurde in stehenden und rotierenden Extraktoren vorgenommen, von denen sich die letzteren weniger bewährten.

Als Lösungsmittel wurde Benzol, bei einer Anlage auch Trichloräthylen verwendet. Der Lösungsmittelverlust an Benzol betrug 0,75 Prozent bis 1 Prozent des Holzgewichtes, der Heizmaterialverbrauch an Kohle etwa $^1/_2$ bis $^2/_3$ des Holzgewichtes.

Vor der Extraktion wurde im Extraktor mit Dampf, eventuell unter Vakuum, das Terpentinöl abgetrieben, wobei etwa 1 Prozent aus Weißföhren und 2 Prozent aus Schwarzföhren erhalten wurde. Der Extrakt war ein zähflüssiges Harz, das aus etwa 90 Prozent Kolophonium und 10 Prozent eines terpentinölartigen Produktes bestand, in dem aber Terpenalkohole die überwiegende Menge ausmachten. Diese 10 Prozent wurden im Vakuum abgedampft und, mit dem dampfdestillierten Terpentinöl vereinigt, als Holzterpentinöl in den Handel gebracht.

Das Kolophonium entsprach etwa den Marken D—E, war aber etwas dunkler. Die Ausbeute an Kolophonium betrug bei der Weißkiefer etwa 4,5—8 %, bei der Schwarzföhre 9—13 %. Andere Nadelholzsorten eigneten sich wegen des geringen Kolophoniumgehaltes (1—2 %) nicht zur Bearbeitung. Der Extraktionsrückstand wanderte in die Zellstofffabrikation, wo er etwa 25 % Ausbeute ergab.

Die genannten schwerflüchtigen Anteile aus dem Extrakt wurden hartnäckig von der Abietinsäure zurückgehalten, so daß die Erzielung eines harten Kolophoniums dadurch erschwert war. Sie bestanden hauptsächlich aus Terpineol, daneben etwas Zineol, Pinol und Fenchylalkohol. Nach Austerweil entspricht dieses Oel, das eine Dichte von 0,934—0,947 hat, dem amerikanischen „Pine oil".

Die nach dem Wiederaufleben der deutschen Harzindustrie zuerst gewonnenen Produkte waren recht mangelhaft. Abgesehen von ihrer dunklen Farbe enthielten sie sehr viel unverseifbare Stoffe und Oxyharzsäuren. Goldschmidt und Weiß[99]) fanden bisweilen, daß sich nur

[98]) Austerweil, Chem.Ztg. 1917, 283.
[99]) Goldschmidt und Weiß, Ztschr. ang. Ch. 1919, 33.

etwa 50%, ja sogar nur 30% der Harzsubstanz seifensiederisch verwenden ließen. Da die Methoden der Fettanalyse nicht auf das Harz übertragbar waren, bildeten sie folgende Methode aus zur

Bestimmung des seifensiederisch verwertbaren Anteiles von Harz.

25 ccm 10prozentige Natronlauge werden mit 225 ccm destilliertem Wasser verdünnt und in einer etwa 1 l fassenden Schale zum Sieden gebracht. Nun bringt man unter Rühren allmählich 10 g des Harzes und 5 g weißes Stearin ein. Unter Ersatz des verdampfenden Wassers und öfterem Umrühren läßt man 20 Minuten kochen, trägt dann weitere 5 g Stearin ein und kocht noch 5 Minuten. Durch Tüpfeln in alkoholische Phenolphtaleinlösung prüft man nun, ob die Lösung neutral ist. Wenn dies nicht der Fall ist, so kocht man mit weiteren 3 g Stearin auf. Sodann salzt man die Seife mit 25 g Kochsalz aus (wobei man noch 5 Minuten kocht). Wenn nach dem Erkalten die Unterlauge noch trübe oder leimig ist, so erhitzt man nochmals zum Sieden und trägt abermals 3 g Stearin unter 5 Minuten langem Kochen ein. Die Unterlauge wird dann durch ein Faltenfilter filtriert und der in der Schale verbleibende Seifenkern mit 10prozentiger Kochsalzlösung zweimal nachgewaschen. Die auf dem Filter befindliche Seife wird nun mit Wasser zu dem Seifenkern in die Schale gespritzt und dieser dann in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt.

Man kocht, bis das obenauf schwimmende Fettsäure-Harzgemisch klar ist, und läßt erkalten. Den Fettsäure-Harz-Kuchen wäscht man nun durch Umschmelzen mit destilliertem Wasser säurefrei, nachdem man das Säurewasser in einen nicht zu kleinen Scheidetrichter abgegossen hat, in den man auch das Waschwasser gibt. Der Kuchen wird dann kurze Zeit auf Filtrierpapier getrocknet, in eine gewogene Schale gebracht und auf ganz kleiner Flamme bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus dem Säurewasser werden die suspendierten Säuren mit Aether extrahiert und nach Abdestillieren des Aethers und Trocknen gleichfalls gewogen. Falls sich in Ausnahmefällen die suspendierten Harzsäuren nicht völlig in Aether lösen, filtriert man sie und löst sie in Alkohol, dampft ab, trocknet und wägt.

Die Differenz der gesammelten Säuren (Kuchen + Extrakt aus Säurewasser) und der verwendeten Menge Stearin gibt, mit 10 multipliziert, den Prozentgehalt an seifensiederisch verwertbarem Harz an.

Die Beschaffenheit des deutschen Harzes ist in den letzten Jahren besser geworden.

Eine besondere Bedeutung hat die Gewinnung von Harz und Terpentinöl in Oesterreich gewonnen, wo diese Produkte schon seit langem erzeugt werden. Die große volkswirtschaftliche Bedeutung der Harzung spricht sich in einem Gesetz vom 29. Juli 1920 aus, das im § 1 bestimmt, daß die in den Gerichtsbezirken Mödling Baden, Pottenstein, Gutenstein, Hainfeld, Wiener Neustadt und Neukirchen vorkommenden Wälder von Schwarzföhren (**Pinus austriaca**) zur Harzgewinnung heranzuziehen sind. Die Eigentümer bezw. Besitzer solcher Wälder sind zur Ausübung der Harzung **verpflichtet**, widrigenfalls die polizeiliche Bezirksbehörde die Nutzung für Rechnung des säumigen Eigentümers (Besitzers) einer geeigneten Person oder Unterneh-

mung übertragen kann. Nach Angaben von R. Prager[100]) gibt es trotz dieses Gesetzes noch namhafte Gebiete, die nicht geharzt werden; er erklärt die Einwände der Besitzer, daß es an genügendem Personal (Pecher) fehle und daß eine Organisation mühsam und die Rentabilität unwahrscheinlich erscheine, nicht für stichhaltig. Prager glaubt, daß nach Ueberwindung der anfänglichen Schwierigkeiten die Rentabilität gesichert erscheine und die Harzung viel weniger Risiko mit sich bringe als die Landwirtschaft wegen der Unabhängigkeit von der Witterung. Die Handhabung des Gesetzes sollte mit größter Strenge durchgeführt werden und außerdem müsse dafür gesorgt werden, daß beim Schlagen von Waldbeständen mindestens ein gleich großer Baumbestand wieder angepflanzt wird.

Außerdem müßte die bisherige primitive Harzgewinnung einer besseren „Pecher"-Methode weichen, wie sie in Frankreich üblich ist, wobei das Harz in einem mit Schutzdeckel versehenen Auffangegefäß gesammelt wird. Durch die bessere Bezahlung (die Entlohnung besteht zum Teil in einem Anteil an Rohharz) würde sich für die Pecher dann auch ein größerer Anreiz zur Harzung ergeben, deren Ausführung meist nach alten Ueberlieferungen geschieht, weil das Gewerbe durch Generationen erblich ist.

Die augenblickliche österreichische Harzproduktion beträgt jährlich zwischen 400—440 Waggons, je 10 000 kg, einschließlich Rinn- und Scharrpech[101]). Die Gewinnung erfolgt von Mai bis Oktober. Es werden sämtliche amerikanischen Kolophoniumtypen erzeugt. Zwei Drittel der Produktion entfällt auf hellere Sorten und nur ein Drittel auf dunklere Typen (C.D.E.—W.W.). Das Scharrpech macht etwa ein Viertel der gesamten Harzproduktion aus.

Lärchenterpentin wird in Oesterreich nur mehr in primitiver Weise in Tirol, auch gelegentlich in Teilen von Vorarlberg und Kärnten gewonnen, doch kommt diesem Produkt eine industrielle Bedeutung nicht zu.

Holzterpentinöl und Sulfatterpentinöl wird nicht ererzeugt, letzteres schon deshalb nicht, weil die österreichischen Papierfabriken nur Fichtenholz verarbeiten, wobei verwertbare Abfälle nicht vorhanden sind.

Der größte Produzent ist Amerika, das jährlich etwa 98 000 t Terpentinöl und 350 000—420 000 t Kolophonium erzeugt. Das sind etwa 60—65% der Terpentinölerzeugung und 70—75% der Kolophoniumgewinnung überhaupt. Die franzö-

---

[100]) R. Prager, Neue freie Presse v. 1. Mai 1925, s. a. Volkszeitung v. 3. März 1925.

[101]) Diese Angaben verdanke ich den liebenswürdigen Mitteilungen der Wiener-Neustädter Mineralöl- und Harzraffinerie Carl Allina & Co. G. m. b. H., Wien.

sische Produktion beträgt etwa ein Fünftel der amerikanischen. Spanien bringt jährlich etwa 4200 t Terpentinöl und 13 000—14 000 t Harz hervor. Die jährliche Produktion von Harzprodukten in Portugal beläuft sich auf etwa 10 000 t.

Auch als Verbraucher stehen die Amerikaner an der Spitze mit etwa 35—40% des Weltverbrauchs an Terpentinöl und ca. 30% an Harz.

Die Gewinnungszentren der „naval stores" haben sich in Amerika seit Mitte des vorigen Jahrhunderts vollständig verschoben. Während die Staaten New-England und Carolina bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts noch 90% der Produktion hervorbrachten, sind sie jetzt nur mit 1% beteiligt. Die Hauptmenge wird (der Reihe nach) jetzt von folgenden Staaten geliefert: Florida, Georgia, Louisiana, Alabama, Mississipi, Texas.

Der gesamte Terpentinölexport aus Amerika betrug 1924 11 510 154 Gallonen, davon 78% nach Europa. An Harz gingen 1 452 387 Faß (je 280 pound) aus Amerika, davon 64% nach Europa. Die größten Abnehmer sind England und Deutschland, die zusammen 45% der Harzausfuhr aufnehmen.

Die Ausfuhrstatistik nach Deutschland gibt folgende Tabelle wieder:

	1913	1921	1922	1923	1924
Harz . . .	453457	77206	126286	230342	308865 Gal.
Terpentinöl .	3849191	1032746	571548	821455	838136 Gal.

An der gesunkenen Einfuhr von Terpentinöl nach Deutschland dürfte die Gewinnung gut gereinigter Holzterpentinöle aus anderen Quellen, besonders auch aus Deutschland selber, mit die Ursache sein.

Die umfangreichere Verwendung von Holzterpentinölen gibt sich auch aus der in Amerika seit 1922 über diesen Artikel besonders geführten Statistik kund:

Nach Deutschland gingen 1922 58 346 Gallonen, 1923 9232, 1924 82 213 Gallonen Holzterpentinöl[103]).

Die französische Harzgewinnung.

Die vorwiegend im südwestlichen Frankreich gelegenen Kiefernwaldungen bedecken heute über 1 Million Hektar und bestehen aus Beständen der See- oder Mittelmeerkiefer (Pinus maritima). Ungefähr 80 Prozent der Waldungen befinden sich allein in den Departements Les Landes und Gi-

[103]) Die statistischen Angaben des letzten Abschnittes sind dem Oil, Paint and Drug Rep. v. 28. IX. 25 nach einem Referat von E. Schmidt (Chem. Umschau 1925, 272) entnommen.

ronde; der Rest verteilt sich auf die Departements Lot und Garonne, Charente-Inferieure und Dordogne. Nirgendwo in der Welt hat sich vielleicht der Segen einer rationellen Aufforstung mehr gezeigt[103]), als im Distrikt Les Landes, der ein dreieckförmiges Areal von ungefähr 800 000 Hektaren darstellt, das zwischen dem Atlantischen Ozean und den Flüssen Garonne, Midouze und Adour gelegen ist. Dieser Distrikt ist reiner Sandboden, der für Getreidebau und Weidewirtschaft nicht in Betracht kommt. Für die Mittelmeerkiefer hingegen ist er sehr geeignet, zumal diese sich den im südwestlichen Frankreich bestehenden geologischen und klimatischen Verhältnissen in hervorragender Weise angepaßt hat. Gelegentliches Auffinden alter Wurzelreste hat übrigens ergeben, daß die Mittelmeerkiefer in dieser Gegend auch schon vor Hunderten und vielleicht Tausenden von Jahren heimisch gewesen ist. Waldbrände, Wanderdünen und allgemeine Vernachlässigung des ganzen Gebietes haben es dann aber zu einer mit Morästen, Teichen und Buschwerk durchsetzten, ungesunden Sandwüste verkümmern lassen, in der nur hin und wieder kleinere Bestände der Seekiefer und einiger andrer Baumgewächse emporragten. Die Bevölkerung des Gebietes war sehr spärlich; außerdem fehlte es auch gänzlich an Straßen. Der sich am Ozean auf eine Strecke von etwa 200 km entlang ziehende Küstenstreifen war in einer Breite von 4 bis 8 km völlig ohne Baumbestände. Dank der allmählichen Aufforstung des Dünengeländes muß das südwestliche Frankreich heute als eine der reichsten Gegenden bezeichnet werden.

Die Harzung beginnt gemäß Angaben von Dupont damit, daß man im Februar an der Basis des Stammes eine etwa 10 cm breite Wunde anlegt. Diese wird anfangs wöchentlich, später noch öfter ausgekratzt und gleichzeitig jedesmal nach oben hin etwas erweitert. Der austretende Terpentin fließt in ein untergestelltes irdenes Gefäß, welches von Zeit zu Zeit in fahrbare Sammelbehälter entleert wird. Die Harzung selbst zieht sich bis Ende Oktober hin. Im folgenden Jahre wird die erste Verwundung oberhalb der des Vorjahres angebracht; in ähnlicher Weise verfährt man auch im dritten Jahre. Da man nach Ablauf der dreijährigen Periode einen Wundkanal von 2 bis 3 m Höhe erreicht hat, pflegt man dann im vierten Jahre wieder von unten an zu harzen. Bäume unter 25 Jahre werden nicht benutzt. Diese Vorsicht erlaubt eine einmal begonnene Harzung über 50 Jahre fortzusetzen. Soweit die Notwendigkeit besteht, Bäume wegen Platzmangels oder zu hohen Alters schlagen zu müssen, erfolgt zuvor eine energische Harzung, die man

---

[103]) Nach „The Oil and Colour Trades Journal" 1926, 39.

in der Weise durchführt, daß um den Stamm herum so viele Wundkanäle angelegt werden wie nur möglich. Bei diesem Verfahren ist der Baum in 3 bis 4 Jahren erschöpft.

Die Jahresproduktion an französischem Rohterpentin beläuft sich auf ungefähr 145 000 Tonnen, von denen die südwestlichen Waldungen allein über 130 000 Tonnen liefern. 50—60% der gesamten Produktion entfallen allein auf das Departement Les Landes. Der Rest verteilt sich auf das südliche Frankreich mit etwa 5% und auf die zwischen Orleans und Vierzon belegenen Sognewälder, welche ungefähr 80 000 Hektar mit Beständen im Alter von etwa 35 Jahren umfassen. Auch Korsika hat eine kleine Terpentinproduktion aufzuweisen.

Die Jahresproduktion von französischem Terpentinöl ist auf 23—24 000 Tonnen, die von Kolophonium auf 70 bis 80 000 Tonnen zu veranschlagen. Der französische Markt beansprucht für sich 15 000 Tonnen Terpentinöl und 35—60 000 Tonnen Kolophonium. Die Zahl der Harzdestillerien beläuft sich auf ungefähr 180, von denen etwa 120 allein im Departement Les Landes liegen. Die Erzeugung von Terpentinöl steigerte sich von 19 000 Tonnen im Jahre 1914 auf 35 000 Tonnen im Jahre 1920, war aber in den folgenden Jahren niedriger. Die Erzeugung von Kolophonium nahm in gleicher Weise zu, nämlich von 64 000 Tonnen im Jahre 1914 auf 120 000 Tonnen im Jahre 1920. Mit Rücksicht darauf, daß in den südwestlichen Distrikten alles verfügbare Land aufgeforstet ist, außerdem bereits seit vielen Jahren eine systematische Aufforstung eingesetzt hat, erscheint die Hoffnung auf eine zukünftige Steigerung der Ausbeute an Rohterpentin sehr gering. Als wichtige Harzquellen können aber späterhin die Solognewälder noch einmal eine Rolle spielen[104]).

Vielfach sind die Produzenten von Rohterpentin auch gleichzeitig im Besitze von Destillationsanlagen. Auch Produzentenvereinigungen bestehen, so vor allem le Comptoir de Vente des Fabricants Landais de Produits résineux, welches im Jahre 1921 gegründet wurde und 35 Produzenten mit 43 Destillerien umfaßt, d. h. etwa 25% der in den Departements Les Landes und Gironde gelegenen Fabriken. Die genannte Vereinigung hat gleichzeitig die Produktion von 15 andern Werken zur Verfügung. Im Jahre 1923 setzte sie ungefähr zwei Siebtel der gesamten französischen Produktion um. Der Zweck der Vereinigung ist vor allem die Vermeidung solcher Depressionen, wie sie während der Jahre 1920/1921 bestanden. Weiterhin soll der Zwischenhandel nach Möglichkeit ausgeschaltet bleiben.

---

104) Nach „Farbe und Lack" 1926, Nr. 9.

Handelsmarken des Kolophoniums.

Die Kolophoniumsorten des Handels werden nach der Herkunft und nach der Farbe unterschieden. Nach der Herkunft sind vor allem das amerikanische und das französische Harz zu nennen. Dann folgt an Wichtigkeit etwa das spanische und portugiesische und noch etwa das griechische Harz.

Die Farbe wird durch bestimmte Buchstaben bezeichnet und zwar so, daß die im Alphabet aufeinander folgenden Buchstaben immer heller werdende Harze bezeichnen. Die hellsten Marken werden mit besonderen Bezeichnungen bedacht, so beim französischen Harz mit mehreren A, wobei mit steigender Anzahl von A die Helligkeit sich steigert. Die wichtigsten Marken sind folgende:

Französisches Harz: (beginnend mit den hellsten Typen) AAAAA, AAAA, AAA, AA, AB, WW, WG, N, M, K, J, H, G, F, E.

Amerikanisches Harz: X, WW (water white), WG (window glass), N, M, K, J, H, G, F, E, D, B.

Spanisches Harz: Excelsior, etwa wie französisch AAAAA, dann Ie, Is, Ic wie franz. AAAA, AAA, AA. II zwischen franz. AB und WW (franz. BB), III und IV, wie WW und WG; V, VI und VII wie N, K und J. VIII wie G, IX wie F, dann X bis XII.

Fonrobert und Pallauf[105]) haben eine große Anzahl von Kolophoniumsorten nach der Farbtiefe gemessen. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse. Zu bemerken ist, daß die Farbzahlen die Konzentration einer Jodjodkalilösung (ausgedrückt in Milligramm freiem Jod in 100 ccm) bedeuten, bei der die Jodlösung gleiche Färbung wie das Harz aufweist, wenn in einer 10 mm dicken Schicht beobachtet wird.

Kolophonium-Marke	Herkunft	Farbzahl
6 A	Französ.	7,5
5 A	„	8
4 A	„	8,5
3 A	„	10
2 A	„	12,5
X	Amerikan.	12,5
AB	Französ.	16
WW	„	18
WW	Amerikan.	19
WG	Französ.	22
WG	Amerikan.	24
N	Französ.	23,5

[105]) Fonrobert und Pallauf, Farbenztg. 1926, Jg. 31, 967, 1354.

Kolophonium-Marke	Herkunft	Farbzahl
N	Amerikan.	29
M	"	36
M	Französ.	42
L	Amerikan.	44
K	Französ.	59
J	Amerikan.	65
J	Französ.	67
H	"	84
H	Amerikan.	87
G	"	136
F	"	240
E	"	400
D	"	800
E	Französ.	1000
D	"	1400

Es sei übrigens bemerkt, daß die Farbtiefen der Harze nicht absolut gleichmäßig sind und Standarde aus früheren Jahren nicht immer mit denen aus späteren Jahren übereinstimmen. Die Fonrobertschen Zahlen geben aber auf jeden Fall einen sehr guten Anhalt für die ungefähr zu erwartende Färbung der Harze. Man sieht auch aus der Aufstellung, daß die amerikanischen Sorten keineswegs immer mit den gleich bezeichneten französischen Sorten übereinstimmen. So ist z. B. das amerikanische Harz D noch heller als das französische Harz E.

Die amerikanischen Bezeichnungen für Terpentinöl und Harz sind gesetzlich geregelt. Nach Bestimmung des Gesetzes vom 11. 2. 1924 bedeutet:

a) Naval Stores, Terpentinöl und Harz,
b) Terpentinöl sowohl Balsam- als auch Holzterpentinöl,
c) Gum spirits of turpentine Terpentinöl vom Balsam lebender Bäume,
d) Wood turpentine, Holzterpentinöl, das durch trokkene oder durch Dampfdestillation gewonnen ist,
e) dampfdestilliertes Holzterpentinöl solches, das durch Dampf aus dem im Holz befindlichen Balsam gewonnen wurde oder aus extrahiertem Dampf destilliert wurde,
f) trockendestilliertes Holzterpentinöl bedeutet Terpentinöl, das durch trockene Destillation erzeugt ist,
g) „Rosin“ bedeutet Balsamharz und Holzharz,
h) Balsamharz „gum rosin“, bedeutet das Harz, das nach Destillation des Balsams zurückbleibt,

i) Wood rosin (Holzharz) ist das Harz, das nach der Dampfdestillation von Holzterpentinöl zurückbleibt[106]).

Die Standardsorten sollen je nachdem als gum rosin oder wood rosin und mit den Buchstaben: X, WW, WG, N, M, K, J, H, G, F, E, D, B und OP bezeichnet werden.

Wenn ein Harz sichtbare Abietinsäurekristalle enthält, so erfolgt der Zusatz „Cr" hinter den die Helligkeit kennzeichnenden Buchstaben. Auch diese Harze sind als „gum" oder „wood" rosin zu bezeichnen.

Chemie des Kolophoniums.

Die Kennzahlen schwanken in sehr weiten Grenzen, eine Abhängigkeit von der „Marke" läßt sich nicht feststellen. So fand R. Dieterich bei Kolophonium „N" Säurezahlen von 168—175, bei „G" 168—183. Als „Grenzwerte" stellt er 145—185 auf. Nach Erfahrung des Verfassers an einem sehr großen Material (über 250 Bestimmungen) muß man mit der Minimalgrenze aber noch weiter heruntergehen. Sie ist etwa auf 140 herabzusetzen. Die Verseifungszahlen liegen meistens nur wenige Einheiten über den Säurezahlen, doch kommen auch Differenzen bis zu 35 vor. Es handelt sich offenbar um Lakton- und Anhydridbildungen. Da im allgemeinen die Harze mit viel petrolätherunlöslichen Anteilen höhere Differenzzahlen aufweisen, kann man besonders mit Laktonbildungen rechnen.

Als Grenzwerte wird man etwa folgende aufstellen können:

S.Z. = 140—185,
V.Z. = 145—195,
D.Z. = 5—35.

Der Schmelzpunkt liegt, wie erwähnt, meistens etwa zwischen 90° und 100°. Das Erweichen beginnt bereits bei 80°. Die bisweilen in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte 100—130, ja bis 135° sind entschieden zu hoch. Die Dichte variiert außerordentlich. Im allgemeinen liegt sie etwa bei 1,07—1,09. Der Bruch ist großmuschelig.

Chemische Zusammensetzung: Kolophonium ist ein Gemisch verschiedener Harzsäuren, das amerikanische hauptsächlich von solchen des Abietinsäuretypus

[106]) Ein „wood rosin" hat F. Goldschmidt untersucht. Der Farbe nach war es zwischen F und G einzureihen. S.Z. = 151; V.Z. = 161, Unverseiftes 10 %. Der mit kochendem Wasser hergestellte Auszug gab mit $FeCl^3$ die auch bei deutschen Extraktionsharzen eintretende Gerbstoffreaktion.

(s. S. 17), das französische und die ihm ähnlichen spanischen und portugiesischen Harze enthalten auch Pimarsäuren. Dagegen ist die früher gehegte Meinung, daß diese Harze fast nur aus Pimarsäuren bestehen, unrichtig. In steigendem Maße mit der Dunkelfärbung enthalten die Kolophoniumsorten auch eine steigende Menge von Oxysäuren und Kolophensäuren (s. S. 60), jedenfalls von petrolätherunlöslichen Harzsäuren. Ferner ist stets eine geringe, in manchen Harzen auch nicht unerhebliche Menge an „Unverseifbarem" resenartiger Natur vorhanden.

Die früher vielfach vertretene Ansicht, daß das Kolophonium Anhydride der Abietinsäuren usw. darstelle, ist längst als unrichtig erwiesen. Diese veraltete Anschauung hat aber noch immer Anhänger, wie das Beispiel von Knecht und Hibbert erweist, die nachgewiesen zu haben glauben, daß nur bei Gegenwart von Wasser die Abietinsäure kristallinisch zu erhalten und daß das Wasser eben zur Hydratisierung der Anhydride notwendig sei[107]. Schorger[108]) zeigte aber, daß dies irrig ist und daß aus Kolophonium auch bei Ausschluß jeglichen Wassers kristallisierte Abietinsäure erhalten werden kann.

Tschirch und Studer fanden im amerikanischen Kolophonium nach der üblichen Tschirchschen Methodik drei verschiedene Abietinsäuren, die sie als α-, β- und γ-Abietinsäure bezeichneten. Die α- und β-Abietinsäure gingen beim Ausschütteln der ätherischen Lösung in die Ammonkarbonatlösung über. Sie konnten durch die verschiedene Löslichkeit der Bleisalze getrennt werden. Bei der Fällung der alkoholischen Lösung der α- und β-Abietinsäure gab die erste ein alkoholunlösliches, die letzte ein alkohollösliches Bleisalz. Die so getrennten Säuren zeigten Löslichkeitsunterschiede in Petroläther. Von der α-Abietinsäure brauchte 1 g zur Lösung 500 ccm Petroläther gegenüber 100 ccm bei den beiden anderen. Ferner ergab die α-Abietinsäure eine hohe Differenzzahl, die β-Säure eine niedrige und bei der γ-Säure war zwischen Säure- und Verseifungszahl gar keine Differenz festzustellen.

Tschirch nahm dann ferner die Möglichkeit einer intramolekularen Veränderung durch Luft und Licht und eines Ueberganges von α- und β-Abietinsäure in die schwer in Petroläther lösliche γ-Säure an und glaubte dies als Erklärung dafür angeben zu können, daß sich das Kolophonium mit der Zeit unter Erhöhung des petrolätherunlöslichen Teiles verändert. Man wird dagegen schon einwenden können, daß die α-Abietinsäure nicht unlöslich ist und offenbar durch

[107]) Dies steht im Gegensatz zur Anschauung von Paul, der nach der entgegengesetzten Seite über das Ziel hinausschießt.
[108]) Journ. Am. Chem. Soc. 1923, 1339.

das Vorhandensein der anderen beiden Säuren noch leichter in Lösung gehalten wird, während die völlig unlöslichen Anteile auch bei einer viel größeren Petroläther-Menge, als der Tschirchschen Löslichkeitszahl entspricht, nicht gelöst werden können. Dies spricht natürlich sehr gegen die Tschirchsche Annahme. Ferner haben Fahrion und Weger (Chem. Rev. 1898, Heft 11/12) gezeigt, daß sich die unlöslichen, nach Fahrion als Oxyabietinsäuren aufzufassenden Anteile durch naszierenden Wasserstoff in lösliche Produkte zurückverwandeln. Der Einwand Tschirchs, daß Fahrions Oxysäuren unreine Produkte gewesen seien und daß Reste des ätherischen Oeles bei der Sauerstoffaufnahme beteiligt sein könnten, erscheint zur Stütze seiner Ansicht etwas weit hergeholt. Uebrigens schließt auch Tschirch die Bildung von Oxysäuren nicht ganz aus. Daß jedenfalls die geringe Löslichkeit der Abietinsäure in Petroläther die Unlöslichkeit gewisser Kolophoniumanteile nicht erklären kann und daß es sich hier um Oxysäuren handelt, geht auch aus den Fahrions Beobachtungen ergänzenden Versuchen von Aschan, die Kolophensäuren betreffend, deutlich hervor.

Das Vorhandensein der verschiedenen Abietinsäuren scheint sich aber zu bestätigen. So teilte E. Stock Versuche mit, nach denen es durch Destillation von Abietinsäure im Hochvakuum gelang, zu drei verschiedenen Harzsäuren zu gelangen, die den von Tschirch gefundenen entsprachen. Und zwar waren die Destillate zunächst amorph, konnten aber durch Erhitzen kristallinisch gemacht werden. Die Menge der α- und β-Abietinsäure wurde zu je 31% des Kolophoniums gefunden, die der γ-Säure zu 19%. Die Schmelzpunkte der α-, β- und γ-Säure waren, nach Umkristallisieren, schließlich 130°, 135° und 155°.

Jonas und Locker (Chem. Umschau 1922, 22) haben die α-Abietinsäure noch weiter zerlegen können. Bei Veresterung mit Dimethylsulfat oder über das Silbersalz mit Jodmethyl und fraktionierte Destillation im Vakuum konnten zwei Fraktionen erhalten werden, die bei der Verseifung zwei verschiedene Abietinsäuren ergaben. Bei der Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure entstand ein einheitlicher Ester, der bei der Verseifung eine von den beiden soeben genannten verschiedene Harzsäure lieferte, die als Invertierungsprodukt aufzufassen ist. Bei der β- und γ-Säure entstanden stets einheitliche Ester.

Knecht und Hibbert haben weiter behauptet, daß Abietinsäure beim Erhitzen auf 180° Wasser abspaltet und somit eine Anhydridbildung eintreten müsse, da ja Kolophonium bei der Herstellung erhitzt wird. Die Versuche haben aber Mängel gehabt, vor allem den, daß die Abspaltung von

Wasser nur indirekt, aus einem Gewichtsverlust, gefolgert wurde. Es leuchtet ein, daß diese Beweisführung äußerst mangelhaft ist, da ja außer Wasser noch die Bildung anderer flüchtiger Stoffe möglich, ja wahrscheinlich ist. Ruzicka hat deshalb durch direkte Bestimmung des Wassers die Unhaltbarkeit der Anhydrierungs-Hypothese bewiesen, wie das unten stehende Referat beweist.

Knecht und Hibbert (J. Soc. Dyers Col. 1919, 148) hatten ihre Harzsäure, die sie durch Umkristallisieren von französischem Kolophonium aus Eisessig (Schmelzpunkt 161°, [α]D = 80°) erhalten hatten, in irreführender Weise als l-Pimarsäure bezeichnet. Nach den Untersuchungen von Dupont (Bl. 1921, 723), Ruzicka, Balas und Vilim (Helv. chim. acta 1924, 462) ist diese Säure identisch mit der von Steele (Am. Soc. 1922, 1333) in gleicher Weise aus amerikanischem Kolophonium gewonnenen Abietinsäure, die Ruzicka und Meyer (Helv. chim. acta 1922, 317) durch Hochvakuumdestillation des amerikanischen und Ruzicka und Schinz (Helv. chim. acta 1923, 665) durch Hochvakuumdestillation des französischen Kolophoniums erhielten.

Knecht und Hibbert erhielten beim Erhitzen ihrer Säure auf 180° einen Gewichtsverlust, der annähernd der Abspaltung von einem Molekül Wasser auf zwei Moleküle Harzsäure entsprach. Ruzicka und Schinz (Helv. chim. acta 1923, 813) erhielten ein Destillat, das genau der Ausgangssäure entsprach. Die Destillationstemperatur betrug 260-270°.

Ruzicka und M. Pfeiffer (Helv. chim. acta 1925. 632) erhitzten eine durch Kristallisieren aus Alkohol, dann aus Azeton erhaltene Harzsäure (Schmelzpunkt 160°, [α]D = 40°) acht Tage lang bei 12 mm auf 180°, unter Ausschluß von Wasser. Es wurde bei der Destillation dann alles bei 210—215° übergetrieben. Das Destillat hatte die Zusammensetzung der ursprünglichen Verbindung.

Ferner wurde eine reine Lävopimarsäure aus Fichtenharz (Schmelzpunkt etwa 150° [α]D = 282°) in ähnlicher Weise behandelt und drei Tage lang auf 180° erhitzt. Die entstandenen flüchtigen Produkte wurden im Chlorkalziumrohr und im Kaliapparat aufgefangen. Die Wassermenge betrug etwa $^1/_5$ Molekül, die CO_2-Menge $^1/_{22}$ Molekül. Die Gewichtsdifferenzen könnten bei dem tagelangen Versuch auch auf Fehlerquellen zurückzuführen sein.

Tagelanges Erhitzen ergab neben einem geringen Vorlauf wieder die ursprüngliche Zusammensetzung.

Es ist unzulässig, aus Gewichtsdifferenzen einen Schluß auf Anhydrisierung zu ziehen, ebenso aus der erhöhten C-Menge des Rückstandes, die durch Bildung von Harzöl, also durch Dekarboxylierung, leicht erklärt werden kann.

Es müssen vorher im Vakuum bei 110° getrocknete Säuren benutzt werden. Die abgespaltenen Substanzen müssen nach zuverlässigen analytischen Methoden untersucht werden, wobei besonders zu berücksichtigen ist, daß sich auch unlösliche Oele unter den Reaktionsprodukten befinden.

L. Paul[109]) hat eine große Reihe von Versuchen angestellt, um nachzuweisen, daß das Kolophonium hauptsächlich aus einer Harzsäure besteht, die er γ-Pininsäure nennt und die Wasser, und zwar in der höchsten möglichen Menge, kolloid gebunden enthält. Die γ-Pininsäure soll bei 75—76° schmelzen. Durch wasserentziehende Mittel, wie Alkohol, Erhitzen, Destillieren mit Petroleum wird der kolloide Zustand zerstört, gleichzeitig tritt eine Zerstörung auch in chemischer Hinsicht ein. Dabei bildet sich die kein Wasser gebunden enthaltende Abietinsäure vom Schmp. 161—163°.

Durch Behandeln mit Alkalien oder Soda wird das Kolophonium in zwei Teile, in eine schmierige Masse, die Natronharzseife, und in einen löslichen Anteil zerlegt. Aus dem Filtrat von der Natronharzseife werden durch Säure die gelösten Stoffe und die Umsetzungsprodukte gefällt. Aus der Natronharzseife macht Säure die Pininsäure frei. Zwischen der Pininsäure und der Abietinsäure können alle möglichen Stufen mehr oder weniger wasserhaltiger Säuren auftreten, von denen Paul die sog. Malysäure und die sog. Sylvinsäure als bestimmte Typen ansieht.

Die Abietinsäure, die Paul als „absolute Kolophoniumsubstanz" bezeichnet, kann auch mit Kohlenwasserstoffen kristallisieren.

Verfasser möchte hier einschalten, daß die Versuche von Paul einmal an dem Mangel leiden, daß er mit ganz undefinierten Substanzen, wie Petroleum und Leitungswasser, arbeitet, wobei gerade wegen der kolloiden Natur der Harze eine ganz unübersehbare Reihe von Fehlerquellen durch Salzbildung, Adsorption der verschiedensten Stoffe usw. eintreten kann, als auch daran, daß nirgends ein auch nur annähernd einwandfreier Nachweis der Behauptungen geführt wird, vielmehr alle Folgerungen nur aus dem äußeren Verhalten und Schmelzpunktsbestimmungen gezogen werden.

Die Tatsache allerdings, daß Harzsäuren kolloid Wasser binden können, ist richtig und wird u. a. von R. Lorenz[110]) bestätigt, der aber die Auffassung der wasserhaltigen Harzsäuren als Verbindungen, die nach stöchiometrischen Verhältnissen gebaut sind, bekämpft. Durch ausgedehnte Versuche, die im Gegensatz zu Pauls Untersuchun-

---

[109]) L. Paul, Farbenztg. 1916 [22] 187, 211, 238.
[110]) Lorenz, Wochenbl. f. Papierfabr. 1923, 4542 u. Papierfabr. 1923, 221 ff.

gen mit dem ganzen Rüstzeug des Kolloidchemikers ausgeführt wurden, ergab sich, daß die Lösung von Natronharzseife in Wasser an der Grenze von Kolloiden und Molekulardispersion steht. „Freiharz" ist ein typisches Suspensionskolloïd mit negativer Ladung, Leimmilch ist ein durch Abietinsäure oder OH'-Ion peptisiertes Freiharzhydrosol. Die Tropfenzahl hängt von den Gehalten an Leimmilch und Freiharz ab.

Unzweifelhaft ist die Auffassung von Lorenz die richtige, dagegen Pauls Darlegung eigentlich etwas unverständlich, nachdem Paul sehr richtig die kolloide Natur des Kolophoniums und der Harzsäure erkannt hat. Die Kristallinität der wasserhaltigen Harzsäuren ist durchaus kein Kennzeichen bestimmter Verbindungen, sondern ist eine vielfach vorhandene, nach v. Weimarn[111]) allgemein angenommene Eigenschaft kolloider Phasen.

Deutsches Rohharz wurde von Stadler[112]) untersucht. Es wurden zwei Arten genauer untersucht:

1. Helle kleine Stücke von verschiedenem Aussehen, äußerlich wenig verunreinigt, ziemlich hart, klebrig mit Harzgeruch.
2. Stücke von Walnußgröße, ziemlich hart, braun und dunkel gefärbt, mit hellen Stellen, verunreinigt, Klebrigkeit normal, Harzgeruch.

Die Harze wurden mit Aether ausgezogen und dann mit 95prozentigem Alkohol nachbehandelt:

	1	2
Mit Äther und Alkohol Ausziehbares	85,01 %	72,84 %
Unlöslicher Rückstand	9,26 %	23,05 %
Asche	0,40 %	0,90 %
Flüchtiges und Feuchtigkeit	5,33 %	3,21 %

Aus den Extrakten wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels die gereinigten Harze gewonnen, die folgende Eigenschaften hatten:

	Harz 1	Harz 2
Äußeres:	hellbraun, springhart, glänzend, warm durchsichtig, kalt ziemlich trübe.	dunkel- bis rotbraune Masse, springhart, völlig durchsichtig.
Tropfpunkt:	50°	61°

Löslichkeit: bei beiden Harzen gleich: Löslich in Alkohol (95%), Aethylazetat, Azeton, Amylazetat, Eisessig, fast völlig in Aether, Essigsäureanhydrid, Chloroform und Methylalkohol, wenig in Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Benzol und 80prozentiger Essigsäure.

---

111) v. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911).
112) Stadler, Seifensdr.Ztg. 1916, 7. Juni.

	Harz 1	Harz 2
S.Z.	107	112
V.Z.	126	133
Unverseifbares	41%	44%
J.Z. (Hübl, 24 Stunden)	130	128
Tropfpunkt des Unverseifbaren	46°	45°
J.Z. des Unverseifbaren nach 6 Stunden	84	93

Ueber das optische Verhalten von Kolophonium und Abietinsäuren macht F. Schulz[113]) interessante Angaben:

Ein amerikanisches Harz „H" drehte in alkoholischer Lösung rechts [α]D = + 11,8° (c = 2). Dann wurde 1 g in 25 ccm Alkohol gelöst und 25 ccm mit HCl gesättigter Alkohol zugegeben. Unmittelbar polarisiert ergab sich [α]D = — 31°, nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad — 36,3°.

Nun wurde die kristallisierte Säure dargestellt durch Einleiten von HCl in eine Lösung von 750 g Harz in 800 ccm Alkohol. Die im CO_2-Strom getrockneten Kristalle hatten [α]D — 49,3, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Azeton — 74°.

Der aus der Mutterlauge gewonnene Rest des Harzes war amorph und hatte [α]D = — 1,5°.

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Azeton konnte Schulz schließlich eine Abietinsäure, allerdings in einer Ausbeute von nur 3%, erhalten, die bei 173° schmolz und [α]D = — 96,9° aufwies.

Zur Gewinnung der nicht invertierten Säuren des Kolophoniums wurde das Kolophonium in zerkleinertem Zustand mit 70prozentigem Alkohol unter ständigem Schütteln ausgelaugt. Dabei wurde der Alkohol zuerst milchig, dann schieden sich ölige Tropfen ab. Die Emulsion wurde in diesem Augenblick abgegossen und der vom abgesetzten Oel abgegossene Alkohol wieder auf das Harz zurückgegeben.

Das abgegossene Oel wandelte sich in einen Kristallbrei um (oft erst nach einigen Tagen). Die Kristalle wurden abgesaugt und aus Azeton umkristallisiert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1. $[\alpha]_D = + 2,4°$
2. „ $= + 4 2°$
3. „ $= + 11,0°$
4. $[\alpha]_D = + 20,0°$
5. „ $= + 16,0°$

Die ersten beiden Fraktionen ergaben nach zweimaligem Umkristallisieren aus Azeton [α]D = — 22,0°. Die übrigen drei Fraktionen wurden gleichfalls aus Azeton umkristallisiert, wobei sehr harte, glasartige Kristalle mit [α]D = + 49° erhalten wurden. Nach Behandlung dieser Kristalle mit HCl in alkoholischer Lösung wurde die Drehung negativ.

[113]) F. Schulz, Chem.Ztg. 1917, 667.

Aus dem Harzöl hatte schon W. Kelbe[114]), A. Tschirch und M. Wolff[115]), sowie Bischoff und Nastvogel[116]) eine schön kristallisierte Harzsäure gewonnen. Schulz entzog dem Harzöl mit Natronlauge eine Rohsäure (Schmp. 60°, [α]D = + 43°; Bischoff und Nastvogels Säure hatte Schmp. 60—62°).

Durch mehrfache Kristallisation nahm die Säure den Schmp. 171—173° und [α]D = ∓ 53° (c = 10) an. Diese, von Schulz „Oelsilvinsäure" genannte Säure unterscheidet sich von der Abietinsäure dadurch, daß sie nicht wie diese aus essigsaurer Lösung von Quecksilberoxyd Merkuroazetat ausscheidet und auch nicht der Autoxydation unterliegt.

Schulz fand also: linksdrehende, rechtsdrehende und inaktive natürliche Harzsäuren im Kolophonium, linksdrehende invertierte Säure aus den rechtsdrehenden natürlichen und der rechtsdrehenden Säure aus Harzöl.

Durch Kochen von Harzsäure mit Methylalkohol und 30% Schwefelsäure während einiger Stunden wurden die Methylester dargestellt. Aus invertierter Säure ([α]D = — 77,9°) wurden vier Fraktionen (Kp. 200—237° bei 7—8 mm) erhalten, die Drehungen von — 29,1 bis — 50,6° aufwiesen. Aus der Fraktion [α]D = — 96,9° hatte der Ester den Kp. 243—245° (13 mm). Der Methylester der „Oelsylvinsäure" hatte Kp. 213—214° bei 12 mm und [α]D = ∓ 50,4°.

Die Ester waren schwer verseifbar.

Das flüssige schwedische Harz (Tallöl) wird bei der Zellstoffabrikation gewonnen. Es wird von der sog. Schwarzlauge beim Sulfatprozeß als seifige Masse abgeschöpft und mit Mineralsäure zersetzt.

Sulfitharz, das in ähnlicher Weise beim Sulfitprozeß gewonnen wird, enthält Schwefelsäure gebunden, sowie größere Mengen von Schwefel. Der Geruch wird von Lorentz[117]), der es genauer beschreibt, als süß-sauer bezeichnet. Es hatte zähe, syrupöse Beschaffenheit und überzog sich an der Luft mit einer Kruste. Mit Chlorkalk oder Chlor ließ es sich bleichen, durch Kochen mit Schwefelsäure, Behandeln mit Salzwasser und Kalkmilch, sowie durch Verseifen und Auswaschen ließ es sich raffinieren.

Es wurden folgende Kennzahlen gefunden:

d_{15} 0,997

Löslichkeit: löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Aether, Eisessig und Ammoniak.

fast völlig löslich in Terpentinöl und Benzin.

S.Z.	168
V.Z.	154—179 (?)
J.Z.	118

114) W. Kelbe, Ber. Dtsch. ch. Ges. 1880, 888.
115) Tschirch und M. Wolff, Arch. Pharm. 1907, 245.
116) C. A. Bischoff und O. Nastvogel, Chem. Ztg. 1911, 1181.
117) Lorentz, Chem. techn. Fabrikant 1916, 14. Juni.

Es wurden gefunden Sylvin-, Palmitin-, Oel- und Linolensäure und Phytosterin.

Veränderungen des Kolophoniums an der Luft.

Fahrion[118]) zeigte zuerst einwandfrei, daß an der Luft liegendes Kolophoniumpulver Sauerstoff aufnimmt. Bei einem in dünner Schicht ausgebreiteten Kolophoniumpulver war eine Gewichtsvermehrung von 4,2% nach zwei Monaten zu beobachten. Die Säurezahl sank dabei von 159 auf 151, während die Verseifungszahl von 166 auf 175 stieg. Die Jodzahl betrug gegenüber dem Anfangswert von 133 nur noch 73.

Die Elementaranalyse ergab einen Zuwachs an Sauerstoff um nahezu 50% des ursprünglichen Gehaltes, nämlich 18% gegenüber dem Anfangsgehalt von 12,7%. Die Menge der in Petroläther unlöslichen Anteile war von 4,4 auf 54,7% gestiegen. Fahrion zeigte ferner, daß auch die unverseifbaren Anteile des Kolophoniums der Oxydation unterliegen und, wie die Säuren, dabei petrolätherunlöslich werden. Außerdem nehmen sie sauren Charakter an. Im Einklang damit steht das Sinken des Gehaltes an Neutralkörpern bei der Luftoxydation des Kolophoniums.

Die primär entstehenden Oxydationsprodukte sind nach Fahrions Ansicht Peroxyde, die durch Aufnahme molekularen Sauerstoffs an den Doppelbindungen entstehen:

$$\begin{array}{c} | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \end{array} \xrightarrow[+O_2]{} \begin{array}{c} | \\ CH-O \\ |\quad | \\ CH-O \\ | \end{array}$$

Fahrion nimmt, allerdings ohne einen Beweis dafür zu erbringen, die Bildung eines Dioxyds und Tetroxyds ($C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$) an. Diese Peroxyde sind sehr unbeständig und lagern sich rasch um. Der Ansicht von Henriques[119]), daß dabei Laetonsäuren entstehen, widerspricht Fahrion allerdings.

Fahrion zeigte ferner, daß die Umlagerungsprodukte leicht Wasser abspalten und in Anhydroprodukte übergehen, die zum Teil in Petroläther löslich sind. Bei der Wasserabspaltung kann die Karboxylgruppe aber nur in geringem Maße beteiligt sein, da die Säurezahlen dieser Produkte sehr hoch waren (163 und 158). Auf Grund der Elementaranalyse des petrolätherlöslichen Teils des Unverseifbaren glaubt

[118]) Fahrion, Ztschr. ang. Ch. 1907, 356.
[119]) Henriques, Chem. Umschau 1899, 306.

Fahrion schließen zu können, daß das Oxydationsprodukt und auch das Kolophonium selbst (wenn auch nur wenig), Säureanhydrid enthält.

Diese Schlüsse sind allerdings noch durch experimentelle Daten zu wenig gestützt, um als sicher gelten zu können.

Als interessante Tatsache sei noch mitgeteilt, daß Fahrion bei seinen Autoxydationsversuchen fand, daß das Papier, auf dem sich das Kolophoniumpulver befand, nach zweieinhalb Jahren dort, wo es mit dem Pulver in Berührung war, vollkommen gelb und zermürbt war, während die nicht mit dem Pulver in Berührung gekommenen Stellen völlig intakt erschienen.

Man hat die Oxydationsfähigkeit des Kolophoniums auch in der Lackindustrie praktisch zu verwerten versucht, indem man zur „Härtung" des Kolophoniums über das fein gepulverte und erwärmte Harz Luft oder Sauerstoff leitete oder auch Luft oder Sauerstoff durch geschmolzenes Kolophonium blies. Auch Harzester hat man in ähnlicher Weise behandelt[120]). Einen greifbaren Erfolg hat man aber wohl kaum erzielt; jedenfalls hat sich diese Art der Behandlung nicht allgemein durchgesetzt, wie die Härtung mit Kalk oder durch Veresterung (s. u.).

Kennzahlen (s. a. Tab. 3).

Seifert[121]) gibt genauere Angaben über Kennzahlen bestimmter Kolophoniumsorten, besonders von der Marke WG. Die Zahlen seien hier wiedergegeben:

Marke	Herkunft	S.Z.	V.Z.	D.Z.	J.Z.	Unverseifbares
WG	Amerika ...	162	167	5	120	7,4 %
WG	Frankreich .	167	169	2	138	7,5 %
WG	„	175	177	2	115	8,9 %
WG	„	171,5	173	1,5	125	7,5 %
WG	Spanien	168	172	4	135	9,8 %
WW	Frankreich .	167	170	3	131	6,8 %
N	Amerika....	168	178	10	110	10,1 %
J	„	167	176	9	111	7,8 %
J	„	173	175	12	121	7,9 %
J	„	160	170	10	112	10,1 %

d_{15} des amerikanischen Harzes WG war 1,077, Schmp. 121°, Verlust bei 100° 0,13%.

Tatsächlich haben die Kennzahlen einen weit größeren Spielraum. So gibt K. Dieterich als Grenzen für Säurezahlen 145—185 an, während Verf. sogar Sorten mit Säurezahlen von nur 140 fand. Bei der Oxydierbarkeit des Kolo-

---

120) Farbe und Lack, 1925, 257.
121) Seifert, Seifensieder-Ztg. 1913, 338.

phoniums und den Veränderungen bei der Herstellung, namentlich bei dem notwendigen Schmelzprozeß, ist eine solche Verschiedenheit auch nicht verwunderlich. Für die Verseifungszahl fand Verfasser Werte von 145—195 und für die Differenzzahl 5—35 (Dieterichs durch indirekte Bestimmung ermittelten Säurezahlen stimmen in den Grenzwerten genau mit den Grenzwerten der Wolffschen Verseifungszahlen überein).

Das spezifische Gewicht, das man am besten nach der bekannten Schwebemethode in Kochsalzlösung bestimmt, liegt zwischen etwa 1,070—1,085. Auch niedrigere und höhere Werte (1,045—1,095) werden angegeben.

E. Stock[122]) hält bei der Untersuchung auch die Bestimmung der Asche für notwendig. Er fand bis zu 3% Asche, stellte aber in Uebereinstimmung mit K. Dieterich die Forderung auf, daß das Kolophonium völlig aschefrei sein soll, eine Ansicht, der man sich nur anschließen kann. Vorläufig will er aber doch einen Aschengehalt von 0,25% zulassen.

Die Jodzahlen nach Wijs pflegen bedeutend höher zu sein als die oben angeführten. Langmuir und White[123]) fanden 178—235 und rechnen mit einem Durchschnittswert von 228. Nach Wolff[124]) ist das insofern zutreffend, als man bei der genauen Ausführung der Langmuirschen Vorschrift für die Jodzahlbestimmung (s. Untersuchung von Schellack) in 85% der Fälle mit Abweichung von nur 3% rechnen kann.

Das D.A.B. stellt folgende Anforderungen:

Säurezahl 151,5 — 179,6. Ein Teil Kolophonium löst sich langsam in 1 Teil Weingeist und ebenso in 1 Teil Essigsäure. In Aether oder Chloroform ist Kolophonium völlig, in Schwefelkohlenstoff oder Benzol völlig oder fast völlig löslich. (Die letzte Angabe ist für Benzol unverständlich, da sich Kolophonium immer völlig in Benzol löst. (Tut es das nicht, so ist das überaus verdächtig. Verf.) In Petroläther löst sich Kolophonium nur zum Teil. (Auch diese Angabe erscheint insofern merkwürdig, als die Menge des Petrolätherlöslichen doch gewöhnlich sehr groß ist und man unter „zum Teil" meistens verstehen wird, daß sich sehr beträchtliche Mengen nicht lösen; Verf.)

Die weingeistige Lösung soll Lakmuspapier röten.

Nachweis von Kolophonium in Harzgemischen.

Eine wichtige Rolle spielen die Reaktionen auf Kolophonium, da dieses Harz wegen seiner Billigkeit vielen Harzen als Verfälschungsmittel zugesetzt wird.

---

122) E. Stock, „Grundlagen" Bd. III, 139.

123) A. C. Langmuir und J. S. White, Journ. Soc. Chem. ind. 30, Nr. 13.

124) Wolff, „Seeligmann-Zieke, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie" 1923, 676.

Vor allem ist hier die Liebermannsche Reaktion, auch Storch-Morawski-Probe genannt, zu nennen:

Ein Splitterchen des Kolophoniums oder ein bis zwei Tropfen einer Kolophoniumlösung mit etwa 3 ccm Essigsäureanhydrid geschüttelt, gibt auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure (spez. Gew. mind. 1,56) eine typische violette Färbung, die schon bei geringem Kolophoniumgehalt sehr intensiv ist, aber rasch vorübergeht. Verf. fand, daß man noch 0,1% Kolophoniumgehalt in einem Gemisch bei einiger Uebung sicher erkennen kann.

Eine andere Probe ist die sog. Ammoniakprobe:

Einige Splitter Kolophonium werden in möglichst wenig Benzin gelöst. Die Lösung, mit ein bis zwei Tropfen Ammoniak (10prozentig) geschüttelt, gelatiniert durch Ausscheidung des kolloiden Ammoniumabietinates.

Sehr wertvoll ist unter Umständen die Kupferazetatprobe:

Eine Lösung von wenig Kolophonium in Benzin färbt sich, mit einer etwa dreiprozentigen Kupferazetatlösung geschüttelt, schön smaragdgrün infolge Bildung des benzinlöslichen Kupfersalzes (s. a. Schellack, S. 297).

E. H. Wirth hat die Kupferprobe bei einigen Harzen nachgeprüft und sie bei Dammar, Schellack, Myrrhe, Mastix und Jalape für brauchbar erklärt. Bei Kopaivabalsam und Terpentinen versagte sie, weil diese Stoffe der Abietinsäure nahestehende Harzsäuren enthalten. Im allgemeinen zieht er die Kupferprobe anderen Methoden vor[125]).

Verbindungen des Kolophoniums.

Die Alkalisalze, besonders das Natriumsalz, findet eine ausgedehnte Anwendung in der Seifenfabrikation. Infolge seines Gehaltes an Abietinsäure löst sich das Kolophonium leicht in Alkalilösungen und Alkalikarbonatlösungen, in letzteren unter Entwicklung von Kohlensäure und unter Bildung von echten Salzen (im Gegensatz zum Schellack, bei dem es sich um eine „Peptisation" handelt, s. S. 49). Die unverseifbaren Anteile des Kolophoniums (resenartige Stoffe) werden von der Seife kolloid gelöst.

Die Seifen der Oxyharzsäuren sind dabei leichter wasserlöslich als die der unoxydierten Säuren, wie der folgende Versuch von L. Paul zeigt:

Paul behandelte Kolophonium mit Petroleum. Der Rückstand (von ihm als KR bezeichnet, der die Oxysäuren Fahrions bezw. Kolophonsäuren Aschans darstellt), löste sich leicht in verdünnter Sodalösung. Wenn dagegen das gesamte Kolophonium (5 g) mit zehnprozentiger Soda-

125) E. H. Wirth, J. amer. Pharm. Assoc. 13, 520.

lösung (50 ccm) und heißem Wasser (100 ccm) verrieben wurde, so schied sich beim Erkalten aus der entstandenen trüben Lösung nach ca. zwölfstündigem Stehen das Natriumsalz der unoxydierten (Abietin-)Säure als schmierige geronnene Masse aus. In dem Filtrat war noch Harzsäure gelöst. Diesen Teil nennt Paul KL. Die daraus abgeschiedene Harzsäure KL (0,25% des Harzes) löste sich dann leicht in verdünnter Sodalösung.

Es ist übrigens bekannt, daß die Oxysäuren leicht lösliche und schwer aussalzbare Salze geben. Man hat daher stets in der Seifenfabrikation großstückige hellere Ware bevorzugt, da die dunklen, sowie das der Autoxydation relativ leicht unterliegende Pulver zu viel Oxysäuren enthält.

Da Kolophoniumseifen, wie es bei dem Versuch von Paul geschildert ist, eine schmierige Masse bilden, so verarbeitet man auch das Kolophonium in der Seifenindustrie niemals für sich allein, sondern stets in Verbindung mit anderen Fetten, wie Talg, Palmöl usw. So hergestellte Seifen sind dann gut aussalzbar und bei geeigneter Wahl und zweckmäßigen Mengenverhältnissen der Fette hart und gut schäumend.

Harzhaltige Kernseifen, die oft auch mit Wasserglas oder Soda verschnitten („gefüllt") werden, tragen die Namen „Russische Sattelseife", „Englische Kaltwasserseife", „Sinclairseife". Auf Leimniederschlag hergestellte, Harz enthaltende Seifen werden auch „Oranienburger Kernseife" genannt.

Die Kaliseifen des Kolophoniums sind im allgemeinen in Wasser und anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, leichter löslich, als die Natronseifen.

Da die Menge der Oxysäuren allein nicht die seifensiederische Ausbeute wiedergibt, ist diese besonders zu bestimmen. Eine geeignete Methode haben Goldschmidt und Weiß[126]) ausgearbeitet.

Eine bedeutende Rolle spielt in der Lackfabrikation das Kalksalz des Kolophoniums, das in dieser Industrie als „gehärtetes Harz" bezeichnet wird. Es handelt sich bei diesem Produkt allerdings nicht um das neutrale Kalksalz, das leicht durch Fällung neutraler Harzseifenlösung mit der Lösung eines Kalksalzes erhalten werden kann. Vielmehr wird für die Lackfabrikation das Kolophonium-Kalksalz bei 220—250° hergestellt. Es lassen sich aber so nur etwa sechs bis sieben Teile $Ca(OH)_2$ in 100 Teile Harz einbringen, da bei einer größeren Menge die Schmelze erstarrt, wahrscheinlich durch kolloide Vorgänge. Diese Menge

[126]) Goldschmidt und Weiß, Ztschr. ang. Ch. 1919, 33.

beträgt aber nur etwa 60—70% der für ein neutrales Kolophonium erforderlichen Menge. (Bei einer mittleren Säurezahl von 160 würden 10,5 Teile $Ca(OH)_2$ notwendig sein). Diese Rechnung ist allerdings nicht ganz einwandfrei. Wenn auch erhebliche Veränderungen des Kolophoniums, wenn es für sich erhitzt wird, erst bei einer Temperatur von 270—280° an vor sich gehen, so ist es doch wahrscheinlich, daß bei Vorhandensein von Kalkseifen, vielleicht auch durch partielle Zersetzung der bereits gebildeten Kalkseife, die Zersetzungsprozesse (hauptsächlich wohl CO_2-Abspaltung, vielleicht auch Wasseraustritt unter Anhydridbildung) sich schon früher abspielen. Wenn dies so ist, dann würde eine geringere Menge Kalziumhydroxyd zur völligen Neutralisation ausreichen, als sich aus der Säurezahl des Harzes errechnet.

Tatsächlich sind aber die Hartharze stets noch merklich sauer. Eine Anwendung des gefällten neutralen Kalksalzes ist aber nicht möglich, da sich dieses nicht völlig in Leinöl löst und die Lösungen leicht gelatinieren. Der Zweck der Verwendung beruht auf der Erhöhung des Schmelzpunktes, bezw. Erweichungspunktes und darauf, daß Lacke aus gehärtetem Kolophonium nicht, wie solche aus dem Harz selber, mit Farbkörpern, besonders basischer Natur (z. B. Zinkoxyd), verdicken („stocken").

Dieses „Stocken" kann aber nicht auf der Bildung von harzsaurem Zink an sich beruhen, sondern muß auf die kolloide Natur und den besonderen Dispersionsgrad des so sich bildenden Zinkresinates zurückgeführt werden. Andernfalls würde man nicht — was oft übersehen worden ist — gerade das Zinksalz absichtlich bilden zu dem gleichen Zweck, wie man sonst das Kalksalz verwendet.

Gewöhnlich wendet man zwar nicht das Zinksalz allein an, sondern härtet mit Zinkoxyd und Kalziumhydroxyd zusammen, wobei man etwa drei bis fünf Teile Kalziumhydroxyd und ein bis zwei Teile Zinkoxyd benützt.

Sehr wichtig sind die Salze des Kolophoniums mit einigen Metallen, besonders mit Blei, Mangan und Kobalt. Diese Salze dienen in der Firnis- und Lackindustrie als „Trockenstoffe" oder „Sikkative". Ihre Wirkung ist die, daß sie die Trocknung des Leinöls oder eines anderen trocknenden Oeles, in dem sie gelöst werden, wesentlich beschleunigen. Je nach Art und Menge des Trockenstoffes wird die Trockenzeit des Oeles auf ein Viertel bis ein Zwölftel verkürzt. Durch Kombination zweier oder mehrerer Trockenstoffe kann im allgemeinen eine kürzere Trockenzeit erzielt werden, als durch Anwendung eines einheitlichen Trockenstoffes. Besonders häufig werden Blei-

resinat und Manganresinat zusammen verwendet. Die Art des Metalls hat auch Einfluß auf die Eigenschaften der getrockneten Oelschicht.

Die Metallsalze des Kolophoniums (Resinate) werden sowohl durch Fällung gewonnen, wie durch „Schmelzen". Bei der Herstellung durch Fällung wird eine Lösung von Harzseife mit Metallsalzlösungen gefällt, das ausfallende Resinat filtriert, gewaschen und getrocknet. Beim Schmelzen wird in das geschmolzene Kolophonium Metalloxyd, Metalloxydhydrat oder Metallazetat eingetragen und das Erhitzen bis zur Lösung der Metallverbindung fortgesetzt.

Während die durch Fällung erzeugten Salze der Erdalkalien neutrale Verbindungen sind, ist dies bei den Schwermetallsalzen des Kolophoniums, bezw. der Abietinsäure, nicht der Fall. Für das gefällte abietinsaure Blei haben Wolff und Dorn[127]) die Formel

$$Pb\,(C_{30}H_{39}O_2)_3 + Pb\,(C_{20}H_{29}O_2)_4$$

oder

$$Pb\,(C_{20}H_{29}O_2)_2 + C_{20}H_{30}O_2$$

ermittelt. Nach Wolff und W. A. Cohn[128]) entsprechen auch die gefällten Mangan- und Kobaltsalze derselben Formel, sind also ebenfalls saure Salze oder, wohl richtiger, Additionsverbindungen der neutralen Salze und freier Abietinsäure.

Bei den beiden letzten kam Ellingson[129]) zu etwas anderen Resultaten. Er fand für das direkt gefällte Manganresinat:

$$2\,Mn\,(C_{20}H_{29}O_2)_2 + 3\,C_{20}H_{30}O_2,$$

für das Kobaltsalz allerdings die den Resultaten von Wolff und Dorn entsprechende Formel $Co(C_{20}H_{29}O_2)_2 + C_{20}H_{30}O_2$.

Wenn die gefällten Abietinate eingedampft und mit Benzol behandelt wurden, so wurden Verbindungen von neutralem Abietinat und Abietinsäure in anderen Verhältnissen erhalten (Ia und Ib). Wieder andere resultierten, wenn in alkalisch-wäßriger Lösung gefällt und die Fällung mit Benzol behandelt wurde (IIa und IIb):

Ia. $Mn\,(C_{20}H_{29}O_2) + 2\,C_{20}H_{30}O_2$ IIa. $Mn\,(C_{20}H_{29}O_2)_2 + C_{20}H_{30}O_2$
Ib. $5\,Co\,(C_{20}H_{29}O_2)_2 + 6\,C_{20}H_{30}O_2$ IIb. $Co\,(C_{20}H_{29}O_2)_2 + C_{20}H_{30}O_2$

Man wird allen diesen Formeln nur ein bedingtes Maß von Wahrscheinlichkeit zusprechen können. Bei der kolloiden Beschaffenheit dieser Salze ist nämlich die Bildung von Additionsprodukten gegeben, die je nach Konzentration usw. ganz verschieden sein können. Da bei einfacher Fällung sowohl nach Wolff und Dorn, wie nach Ellingson beim Blei und beim Kobalt die Verbindung erhalten

[127]) Wolff und Dorn, Chem. Ztg. 1921, Nr. 135.
[128]) W. A. Cohn, Dissertation Charlottenburg 1924.
[129]) Ellingson, Nach. Chem. Zentrbl. 1914, I, 1275.

wird, bei der auf ein Molekül neutrales Abietinat ein Molekül freie Säure kommt, so kann man wohl annehmen, daß diese Formel eine besonders stabile Additionsverbindung darstellt.

Wolff und Dorn haben das Bleisalz dann auch mit Alkohol behandelt und dabei einen löslichen und einen unlöslichen Teil erhalten. Der unlösliche Teil entsprach, seinem Bleigehalt nach, einem neutralen Abietinat (PbO = 27,6%, theoretisch 27,6), während der lösliche Teil einem sauren Abietinat entsprechen würde, bei dem auf ein Aequivalent Pb 2 Moleküle Abietinsäure kommen würden (PbO = 16,2%, theoretisch 15,8%). Beide Teile waren in nahezu molekularem Verhältnis vorhanden.

Aus diesem Grunde erscheint die oben gegebene Formulierung

$$Pb\,(C_{20}H_{29}O_2)_2 + Pb\,(C_{20}H_{29}O_2)_2 \cdot (C_{20}H_{29}O_2)_2$$

den Verhältnissen am besten Rechnung zu tragen. Es ist allerdings ein Punkt dabei nicht geklärt: Bei der Titration des gefällten Bleiabietinates ergab sich nämlich ein Alkaliverbrauch, der einem Gehalt an freier Harzsäure von 32,1% entsprach, während sich aus dem Bleigehalt nur ein solcher von 27,2% errechnet. Die Titration ergab unabhängig von Art und Menge des Lösungsmittels stets den gleichen Wert.

Zu ganz anderen Resultaten gelangte M. Ragg[180]) bei der Untersuchung der durch Schmelzen hergestellten Resinate. Die Resultate sind aber aus zwei Gründen sehr unsicher. Erstens wandte Ragg nicht reine Abietinsäuren an, sondern das Kolophonium selbst, so daß die Prozesse durch das Vorhandensein von Anhydriden, unverseifbaren Stoffen usw., ferner durch Zersetzungsprozesse beim Schmelzen recht kompliziert und nicht sicher deutbar wurden. Zweitens hat Ragg seine Schlüsse hauptsächlich auf Titrationsergebnisse aufgebaut, die deshalb nicht sicher sein können, weil eine partielle Zersetzung der Metallsalze unter dem Einfluß von Alkali eintreten mußte. Es sei deshalb nur kurz hier der Standpunkt Raggs angegeben:

Er findet, daß zunächst beim Schmelzen neutrales Resinat gebildet wird, daß dieses aber dann weiter Metalloxyd aufnimmt unter Bildung von basischem Salz der allgemeinen Formel $MA_2 . MO$ (M = Metall, A = Abietinsäurerest). Da aber die Titrationen einen Gehalt an freier Harzsäure ergeben, so nimmt er an, daß basisches Salz neben freier Säure vorhanden ist. Das basische Salz ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, während es bei Gegenwart von freier Säure löslich wird.

---

180) M. Ragg, Farb.Ztg. 1914, 209 ff.

Diese Ergebnisse stimmen mit den oben genannten nur insofern überein, daß jedenfalls freie Harzsäure vorhanden ist. Da Ragg mehr Metall beim Schmelzen einführte, als dem neutralen Salz entsprach, so lassen sich die Resultate nicht unmittelbar mit den an gefällten Resinaten gemachten Untersuchungen vergleichen. Man darf aber sicher sein, daß durch dieses Vorgehen der rein chemische Teil der Sikkativbildung überschritten ist und daß man bei dem Schmelzen mit größeren Metalloxydmengen unzweifelhaft kolloidale Lösungen von Metalloxyd in den neutralen und sauren Resinaten, nicht eigentliche Verbindungen erhält.

Sehr wichtig ist die Beobachtung Raggs — die allerdings noch der genauen Nachprüfung bedarf — daß bei zu langem Erhitzen der Schmelze sich metallisches Blei ausscheidet.

Diese Ansicht hat sich auch Schlick[181]) zu eigen gemacht, der aber — im Gegensatz zu Ragg — die Schmelzen richtig als kolloidale Lösungen von überschüssigem Bleioxyd und daraus reduziertem Metall in den Abietinaten deutet und nicht die von Ragg angenommene, sehr unwahrscheinliche Bildung von basischen Salzen gelten läßt. Mit Recht betont Schlick auch, daß die Trockenwirkung nicht sowohl auf der spezifischen Wirkung des Metalls, als vielmehr in hohem Maße auch von dem Dispersionsgrad abhängt. Blei scheint dabei einen höheren Dispersionsgrad als Mangan aufzuweisen, da seine Trockenwirkung zunächst stärker ist. Daß sie während des Trocknenvorgangs bald nachläßt, dürfte, worin man Schlick folgen kann, in einer Vergröberung des Dispersionsgrades seine Ursache haben, die das Blei im Gegensatz zu Mangan erfährt.

Die kolloidale Natur der Resinatlösungen macht Schlick auch dadurch augenfällig, daß er zeigt, wie sich unter verschiedenen Bedingungen Resinatlösungen in der Färbung verändern. So gaben Manganresinatlösungen in Benzin braunrote, beim Verdünnen gelbe, beim Erwärmen auf 120° hellgelbe, in Tetralin purpurrote, in verdünnten Tetralinlösungen orange bis gelbe, beim Erhitzen gelbliche Färbungen. Bleiresinatlösungen in Tetralin geben beim Ueberschichten mit alkoholischer Kalilauge purpurrote und grüne Färbungen und schließlich Ausflockung usw. Mittels Ultrafiltration konnten die gelösten Resinate aus den Lösungen entfernt werden.

Man sieht aus allen diesen Erscheinungen, daß die Resinatbildung nicht allein ein chemischer, sondern auch ein kolloidchemischer Vorgang ist, dessen Aufklärung noch nicht völlig erreicht ist.

181) Schlick, Farbenztg. 1922, 1650 ff.

Kolophoniumester.

Die Ester des Kolophoniums spielen in der Lackindustrie eine große Rolle. Zunächst war es die Neutralisierung der freien Harzsäure und die dadurch bewirkte bessere Farbenverträglichkeit, die Schaal zu ihrer Einführung und der Aufnahme einiger Patente auf die Herstellung und Verwendung von Harzestern veranlaßte[182]). Im allgemeinen wird zur Veresterung Glyzerin verwendet. Die Veresterung kann durch Erhitzen am Rückflußkühler geschehen, besonders wenn man diesen so dimensioniert, daß das Reaktionswasser verdampfen kann, das Glyzerin dagegen kondensiert wird. Oder es werden Autoklaven benutzt. Die in der Lackindustrie oft vorgenommene Erhitzung von Kolophonium und Glyzerin in offenen Kesseln führt niemals zu einer auch nur einigermaßen umfangreichen Veresterung. Nur ein geringer Teil der Harzsäuren, nach meinen Erfahrungen kaum über 10%, werden hierbei an Glyzerin gebunden.

Die Reaktionstemperatur beträgt etwa 240°. Die Harzester sind kolophoniumähnliche Stoffe, zeichnen sich aber eben durch ihre Neutralität und außerordentlich schwere Verseifbarkeit aus, weshalb sie bedeutend widerstandsfähiger sind als die „gehärteten Harze", wie die Kalksalze und dergleichen, die durch Wasser leicht gespalten werden.

Eine spontane Kristallisation eines Glyzerinesters beobachtete Wolff[183]) zuerst in einer Lösung von käuflichem Harzester in Butylazetat. Durch Behandeln des Harzesters mit Aethylazetat, dem geringe Mengen Benzol zugesetzt waren, konnte dann auch eine willkürliche Kristallisation erzielt werden. Der Ester kristallisierte in Nadeln, die sich zu Sternchen sehr charakteristischer Art vereinigten. Der Schmelzpunkt lag nach mehrfachem Umkristallisieren aus Essigäther bei 165° (unter geringer Zersetzung). Da wegen der schweren Verseifbarkeit die Bestimmung der Verseifungszahl zur Identifizierung unbrauchbar war, bestimmte Wolff nach der Methode von Rast das Molekulargewicht, das im Mittel zu 955 bestimmt wurde, gegenüber der theoretischen Zahl 944.

Von E. Fonrobert und F. Pallauf[184]) wurde die Beobachtung von Wolff dann bestätigt. Diese Autoren benutzten Azeton als Lösungsmittel, aus dem die Kristallisation noch leichter gelang. Sie fanden in Harzestern verschiedener Provenienz stets die gleiche kristallisierte Ver-

---

[182]) Schaal, D.R.P. 69 441, 75 119, 75 126.

[183]) H. Wolff, Farben-Ztg. 1926 (31) 1573.

[184]) Fonrobert und Pallauf, Farben-Ztg. 1926 (31) 1848.

bindung, die sie in Ausbeuten von 3—7% erhielten. Als Schmelzpunkt geben sie 162° an, nachdem schon bei 150° allmähliches Erweichen eingetreten war.

Reine Harzester mit anderen Alkoholen lassen sich durch Umsetzung der Silberabietinate mit Jodalkylen oder durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Abietinsäure (siehe „Zusammensetzung des Kolophoniums", S. 74) gewinnen.

Nach Grün[185]) entsteht bei Einwirkung von methylalkoholischer Schwefelsäure auf Abietinsäure nur Methylester, während ohne Gegenwart von Alkohol durch Schwefelsäure der innere Ester einer Oxysäure in einer Menge von 64% erhalten wurde.

Nitroprodukte des Kolophoniums will R. Arnot[186]) zur Herstellung von Farbstoffen verwenden. Er nitriert Kolophonium mit rauchender Salpetersäure oder mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessiglösung. Die Nitroverbindung wird zur Aminoverbindung reduziert und diese diazotiert. Durch Kuppeln mit den üblichen Komponenten gibt das Diazoprodukt dann rote bis violette Farbstoffe.

Verwendung des Kolophoniums.

Die Verwendung des Kolophoniums ist mannigfaltig. Die Statistiken über den Verbrauch bei den einzelnen Anwendungsgebieten weichen nicht unerheblich von einander ab. Doch dürfte folgende Zusammenstellung ein ungefähres Bild ergeben:

Anstrichfarben- und Lackindustrie	17%	des Gesamtverbrauchs
Seifenindustrie	42%	„ „
Papierfabrikation	25%	„ „
Linoleum und dergleichen	3%	„ „
Harzölherstellung	6%	„ „
Andere Gewerbe	7%	„ „

Nach anderen Schätzungen nimmt die Seifen- und Lackindustrie zusammen nur 35% des Kolophoniumverbrauchs auf, die Harzöl- und Papierindustrie je 25%.

Die Verwendung des Harzes in der Seifenindustrie ist bereits besprochen, ebenso ist die Verwendung in der Lackindustrie angedeutet. Es sei für diesen Anwendungszweig noch gesagt, daß die unmittelbare Verwendung als Lacke, bei denen Kolophonium in flüchtigen Lösungsmitteln gelöst wird, nur gering ist. Der weitaus größere Teil wird in Form seines Kalksalzes oder in Form von Estern zu Oel-

185) Grün, Chem. Umschau 1919, 77.
186) R. Arnot, Engl. Patent 173 254 (1920).

lacken verarbeitet. Ein nicht unerheblicher Teil wird auch als Ausgangsstoff zur Herstellung von öllöslichen Kunstharzen benutzt, die gleichfalls zur Bereitung von Oellacken dienen (gewisse Albertole).

Die Verwendung dieser Kolophoniumderivate hat besonders großen Umfang angenommen, seitdem das Holzöl (Tungöl) in die Lackfabrikation eingeführt ist, da ein mit diesem Oel zusammen verarbeitetes Kolophonium seine schlechten Eigenschaften, besonders die Wasserempfindlichkeit der Kalkresinate, weitgehend verliert.

Die Verwendung dieser Kolophoniumderivate hat beist gleichfalls nicht unbedeutend. Ferner wird Kolophonium zur Herstellung konsistenter Fette geringerer Art, wie Seilfetten und dergleichen verwendet. Diese konsistenten Fette bestehen aus Auflösungen von etwa 15—25% (Fett- und Harz-)seifen, und zwar Kalkseifen oder Gemischen von Natron- und Kalkseifen, in Mineralöl mit einem Gehalt von bis zu 5% Wasser. Hier sind auch die wasserlöslichen Mineralöle zu nennen, die ebenfalls vielfach Kolophonium enthalten und zwar als Lösung des Ammoniak-, Kali- oder Natronsalzes in Mineralöl, meist unter Zusatz von Alkohol und anderen wasserlöslichen oder leicht emulgierbaren Lösungsmitteln.

Besonders groß ist, wie aus oben stehender Tabelle ersichtlich ist, die Verwendung in der Papierindustrie, in der das Kolophonium in Form seines Natronsalzes (Harzleim) zum Leimen des Papieres, d. i. zum Wasserfestmachen verwendet wird. Die Harzseife verstopft dabei die Poren des Papiers und macht es weniger saugfähig. Zu Kitten und Leimen wird das Kolophonium in Form dickflüssiger zäher Lösungen oder in Form von Natronseife verwendet. Das letztere ist z. B. bei dem bekannten „Sichelleim“ und ähnlichen Produkten der Fall, bei denen die Harzseife die Bindefähigkeit des als Hauptmenge vorhandenen Stärkekleisters erhöht. Fliegenleime sind vielfach dicke Lösungen von Kolophonium in Mineralöl und dergl. Weiter wird die Kolophoniumseife zum Fällen basischer Farbstoffe bei der Herstellung von Farblacken benutzt. Man erhitzt hierzu z. B. Kolophonium mit einem Viertel bis einem Drittel seines Gewichtes an Natriumkarbonat (kalz.) und dem zehnfachen Gewicht an Wasser bis zur Lösung, gibt dann den Farbstoff, etwa in einprozentiger Lösung, und zuletzt Lösungen von Aluminiumsulfat und Bariumchlorid hinzu.

In Brauerpechen dient das Harz zum Dichten von Fässern. Weiter sei die Anwendung beim Löten, zur Herstellung von Lötpulvern und -pasten erwähnt. Die Verwendung als Bogenharz (Geigenharz) zum Klebrigmachen der Haare des Bogens von Streichinstrumenten ist gleichfalls

allgemein bekannt. Ferner ist die Verwendung in der Feuerwerkerei und bei der Sprengstoffherstellung zu nennen.

Kurz, es gibt kein Harz, das einer so allgemeinen und ausgedehnten Verwendung unterliegt, wie das Kolophonium, das man in der Technik daher auch oft nur als „Harz" bezeichnet. In Amerika macht man den Unterschied zwischen „resin" (= ein Harz) und rosin (das Harz = Kolophonium).

Harzöle.

Von Bedeutung sind auch die Harzöle, d. h. die bei der trockenen Destillation des Kolophoniums gewonnenen Oele. Bei der Destillation gehen zunächst wäßrige, Essigsäure enthaltende Destillate über (Sauerwasser), die man auf Essigsäure oder essigsaures Eisen verarbeitet. Mit diesen zugleich gehen leichtflüchtige Oele über, die als Harzessenz oder Pinolin, auch als Harzgeist, Harzspiritus, flüchtiges Harzöl usw. bezeichnet werden. Pinolin entsteht gewöhnlich in einer Menge von etwa 3 bis 8%, siedet etwa zwischen 120—200°; der Hauptteil geht bei 150—180° über. Rohes Pinolin hat eine Dichte von 0,90 bis 0,93, gereinigtes von übergegangenen Harzsäuren durch Waschen mit Laugen und durch Rektifikation von schwereren Oelen befreites Pinolin etwa 0,88. Das gereinigte Pinolin wurde auch als „Kamphine" vertrieben. Pinolin findet als Putzöl, als Lösungsmittel für Oele und Harze in minderwertigeren Lacken, bei der Herstellung von Schuhputzmitteln, Bohnermassen in Druckereien (Waschöl) und dergl. Verwendung. Gemische von Pinolin und Kolophonium werden auch als Kunstterpentine hergestellt.

Die eigentlichen Harzöle destillieren erst bei Temperaturen über 300°. Man unterscheidet mit steigendem Siedepunkt nach der Farbe „Blondöle" (Kp. etwa 200—225°), „Blauöle", „Grünöle" (Kp. etwa 300—350°) und „Rotöle". Auch der Name „Pechöle" wird für Oele verwendet, die etwa zwischen dem Pinolin und den Blondölen stehen, während Oele, die man zu den schwereren Blondölen rechnen kann, auch als „Stocköle" bezeichnet werden. Die Bezeichnungen sind mehr oder weniger willkürlich und geben keine Gewißheit über die Art des Harzöles; auch hängt ihr Ausfall in hohem Maße von der Art des verwendeten Harzes, wie auch der Führung der Destillation, der Apparatur usw. ab.

Die Dichte der Harzöle liegt zwischen etwa 0,97 und 1,00, bei rohen Blau- und Grünölen auch bis etwa 1,1, ihr Brechungsindex zwischen 1,535 und 1,550 (18°). Die optische

Aktivität beträgt [α]D = + 30 bis + 50°, bei entsäuerten niedriger (z. B. nach Holde) + 23°. Die Jodzahl ist etwa 43—48.

Durch alle diese Kennzahlen sind sie leicht von Mineralölen zu unterscheiden, da deren Kennzahlen weit unterhalb der unteren Grenze der Harzölzahlen liegen. Im doppelten Volumen Alkohol lösen sich Harzöle mindestens zur Hälfte auf (Mineralöle kaum über 10%).

Mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (d = 1,6) geschüttelt geben Harzöle nach Holde eine blutrote Färbung der Säure. Sehr sorgfältig gereinigte Harzöle versagen bei dieser Reaktion. Mit Zinntetrachlorid oder Zinnbromid geschüttelt tritt eine schöne Violettfärbung auf.

Die rohen Harzöle enthalten sehr beträchtliche Mengen, bis zu 30%, von Harzsäure, die ihnen bei der Reinigung durch Waschen mit Laugen entzogen werden.

Helle (sog. „weiße") Harzöle dienen als Schmier- und Turbinenöl, wozu sie natürlich säurefrei sein müssen, ferner zur Herstellung von Druckfarben und Firnisersatzprodukten. Für diesen Zweck werden sie auch oxydiert („geblasen", d. h. mit heißem Luftstrom behandelt). Auch zur Herstellung von Wagenfetten, von Brauerpech, zum Auspichen von Fässern, zur Herstellung von Kitten, Lederfetten (Patentöl), Seilschmieren und dergl. werden Harzöle verwendet.

Die Prüfung richtet sich nach dem jeweiligen Zweck: Bei der Herstellung von Wagenfetten wird man auf den Säuregrad und die Eigenschaft der Kalkseifen Rücksicht nehmen müssen. Bei Schmierölen soll der Säuregehalt nicht mehr als 0,2%, ber. als SO_3, betragen und der Flammpunkt bei etwa 155° (Pensky-Martens-Apparat) liegen. Die Verdampfbarkeit soll bei fünfstündiger Erwärmung auf 100° nicht über 0,4% liegen, der Verharzungsgrad soll nicht merklich sein. Bei Harzölen zur Firnisbereitung wird man auf Säuregehalt und Trockenfähigkeit prüfen.

Nur helle, säurefreie Harzöle bleiben an der Luft längere Zeit unverändert, andere verharzen leicht.

Der Destillationsrückstand (Harzpech, Schmiedepech) wird als Bindemittel bei der Brikettfabrikation, ferner als Bürstenpech, auch gelegentlich in der Lackindustrie benutzt, meistens in Verbindung mit anderen (Kohle-)Pechen oder Naturasphalten.

Die entstehenden Gase finden mitunter als Feuerungsmaterial bei der Destillation Verwertung. Auch sollen sie am Entstehungsort schon zu Beleuchtungszwecken gedient haben.

Patente über Harzgewinnung.

Verfahren der Aktiebolaget Cellulosa, Stockholm, D.R.P. 315 731, zur Herstellung von Harz aus harzreichem Holz. 1. dadurch gekennzeichnet, daß das Holz unter Druck mit so starker Alkalilösung gekocht wird, daß es von der Lauge vollständig gelöst wird und das Harz in harzsaures Alkali übergeführt wird.

2. Verf. n. Anspr. 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kochen mit Alkalilösung in Anwesenheit von darin löslichen Neutralsalzen, im besonderen Kochsalz, erfolgt. Bei diesen Kochungen erhält man das Harz um so vollständiger ausgefällt, je größer die Alkalikonzentration der Lauge ist. Bei einer solchen vollständigen Ausfällung des Harzes fallen auch Oel- und Fettsäuren und teilweise auch Ligninsubstanzen aus, und zwar besonders solche, welche in Alkohol löslich sind und daher bezüglich ihrer Eigenschaften Harz ähneln und zu gewissen Zwecken, z. B. Leimen von Papier dieses ersetzen können. Das beste Rohmaterial ist in Schweden Kiefernholz, und besonders Kiefernstumpfe. Diese und zwar besonders alte Stumpfe enthalten bis 20% Harz und außerdem etwa 5% Terpentinöl. Letzteres kann durch Abblasen während des Kochens gewonnen werden.

In dem Kondensat von den Abblasungen sind außerdem Methylalkohol, Ammoniak und Amine enthalten.

A. Wenck, DRP. 335 154, sieht eine Verbesserung der Extraktion von Rohharz aus wäßrigen Rohstoffen darin, daß man zur Lösung der Harze Mischungen von Kohlenwasserstoffen oder deren Halogenderivaten mit Amylalkohol verwendet.

Harzbleichung wollen G. Ruth und E. Asser hervorrufen, indem sie die Harze in geeigneten Lösungsmitteln auflösen und, gegebenenfalls nach Neutralisieren, zweckmäßig in der Wärme mit Schwefelwasserstoff sättigen. Es sollen hierbei die in den Harzen als Verunreinigungen vorhandenen Fe-Verbindungen abgeschieden werden (DRP. 329 186 v. 21. 12. 1919).

Albert Lück will Harz so extrahieren, daß in einem mit Holzstücken und Terpentinöl gefüllten Kessel der Inhalt auf 140 bis 150° erwärmt wird, so daß das Wasser und ein Teil des Terpentinöls in Dampfform entweichen kann, während das Oel in die Poren des Holzes dringt, das Harz herauslöst und aus dem Behälter abgelassen wird, worauf dieser Vorgang durch Aufpumpen von Terpentinöl mehrfach wiederholt wird, bis eine Zunahme des spezifischen Gewichts des Ablaufs nicht mehr eintritt, um dann destilliertes Terpentinöl dem Harzbehälter zuzuführen, um die übrigbleibenden Reste des Harzes herauszulösen. Ein entsprechender Apparat wird beschrieben (DRP. 343 160 v. 1. 2. 1919).

Zur Verbesserung der Eigenschaften von Terpentin, sowie terpentinhaltigen Roh- und Scharrharzen sollen diese mit einem Ferrisalz in An- oder Abwesenheit von Hypochloriten unter Erwärmung zur Reaktion gebracht werden, worauf die Reaktionsprodukte bis zur Entfernung aller in Wasser löslichen Bestandteile gewaschen werden. Diese können unter Zusatz eines ein- oder mehrwertigen Phenols oder Phenolesters nochmals geschmolzen und darauf mit Luft oder Sauerstoff behandelt werden. Dadurch soll die Bruchfestigkeit und Zähigkeit des Harzes erhöht werden. (Plausons Forschungsinstitut, D.R.P. 346 308 v. 6. 5. 1920.)

Nach Dupont ist es vorteilhaft, aus Terpentin das Terpentinöl unter Einblasen eines inerten Gases abzudestillieren. Nach dem Abscheiden wird das Gas in die Blase zurückgepumpt. Das Verfahren soll den Vorteil haben, das geschmolzene Harz (Rohharz) gut zu rühren, so daß lokale Ueberhitzung und dadurch Verfärbung von Terpentinöl und Kolophonium vermieden wird. Außerdem wird Brennstoff gespart. (Franz. Pat. 532 198, 1921.)

Verbesserung von Harz durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nach feiner Verteilung in Wasser, schlägt G. W. Miles vor (Amer. P. 1 410 211, 1920).

Aus altem Rohharz von Nadelbäumen stellt J. R. Köhler ein hochwertiges Kolophonium dar, indem er das Rohharz mit einem Lösungsmittel extrahiert, das die kristallinischen Harzsäuren löst, die amorphen, hauptsächlich aus oxydierten Harzsäuren bestehenden Bestandteile nur wenig oder nicht löst. Nach Trennung wird das Lösungsmittel abdestilliert, Benzin, Benzol und Terpentinöl werden als geeignete Lösungsmittel bezeichnet. (Schweiz. Pat. 90 709, 1919.)

H. K. Benson und A. L. Bennet stellten fest, daß man mit fünfprozentigem Ammoniak bei 70° in zehn Stunden ca. 94,5% Harz zu lösen vermag. Der aus Holz gewonnene Ammoniakextrakt zersetzt sich bei 90—100° fast spontan und vollständig, so daß alles Ammoniak wiedergewonnen werden kann. Aus dem Holz kann zurückgehaltenes Ammoniak mit Wasserdampf wiedergewonnen werden. Das Harz wird durch Umlösen aus Benzin gereinigt.

R. Fabre extrahiert das zerkleinerte Holz mit einem nicht brennbaren Lösungsmittel, wie Trichloräthylen und entfernt nach beendeter Extraktion das Lösungsmittel mit Dampf. Das extrahierte Holz kann zur Papierfabrikation dienen. (Franz. Pat. 538 106 v. 28. 6. 1921.)

Ein weiteres Verfahren zur Raffinierung von Scharrharzen und Gewinnung des Harzes

aus den Bestandteilen der Nadelhölzer durch Wasser ist dadurch gekennzeichnet, daß das vorzerkleinerte Holz (Wurzelspähne, Zapfen, Nadeln, Rinde, Scharrharz usw.) mit Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von geringen Mengen Aetzkali oder alkalisch reagierenden Verbindungen (1—5%) oder geringen Mengen eines organischen Lösungsmittels (1—6%), in einer Schlag- oder Kolloidmühle kurze Zeit bearbeitet wird, worauf die gebildete Harzemulsion in bekannter Weise durch Absieben, Filtrieren oder Schleudern getrennt und das Harz mit Säuren gewonnen wird. Es gelingt nach diesem Verfahren, das Harz nahezu quantitativ zu gewinnen. (DRP. 359 060 v. 6. 3. 1921, Plausons Forsch. Inst.)

Die Gewinnung von Terpentinöl und Harz bei der Herstellung von Zellstoff führt A. Biffar durch, indem die aus dem Kocher abgelassene Lauge in einen Behälter befördert wird, in dem sich die Harzseife absetzen kann, während durch eine am Kocherdeckel angeschlossene Rohrleitung die spez. leichteren, flüchtigen Bestandteile der Lauge nach einem Behälter entweichen, in dem sie sich niederschlagen oder kondensieren. Ohne wiederholten Druckwechsel im Kocher und ohne Verwendung besonderer Chemikalien werden so Terpentinöl und Harz gewonnen. (DRP. 400 857 v. 22. 2. 1923.)

C. M. Sherwood und R. K. Cole behandeln zur Gewinnung von Harz zerkleinertes Holz unter Druck mit Wasserdampf. Die abziehenden Terpentinöl- und Wasserdämpfe werden kondensiert. Das so behandelte Holz wird mit einem Lösungsmittel für Kolophonium extrahiert. Nach Ablassen der Harzlösung wird die noch im Holz befindliche Harzlösung durch kochendes oder überhitztes Wasser unter Druck verdrängt. Durch Filtration über Bleicherde wird die Harzlösung schließlich entfärbt. (Am. Pat. 1 505 438 v. 18. 5. 1921.)

Nach Fr. E. Greenwood wird Koniferenholz oder anderes harzhaltiges Holz heiß mit wäßrigem Ammoniak behandelt. Nach Trennung vom Holz wird die Lösung mit einem flüchtigen Lösungsmittel ausgeschüttelt, wobei die Ammonsalze der Harzsäuren in dieses übergehen und durch Abdestillieren gewonnen werden. Auch Rohharz kann so gereinigt werden. (Am. Pat. 1 511 461 v. 25. 8. 1920.)

G. Austerweil trennt vor der Harzoxydation das harzhaltige Holz in einen harzarmen und harzreichen Teil. Nur der harzreiche Teil wird extrahiert. Die Trennung kann durch Windsichtung oder mit Hilfe von Flüssigkeiten bewirkt werden. (DRP. 405 322 v. 22. 3. 1923.)

3. Gemeines Harz (Resina Pini).

Als gemeines Harz, Scharrharz (resina pini der Pharmakopoeen) bezeichnet man die bereits bei der Gewinnung der Terpentine erwähnten, an den Wundrändern oder an zufälligen Verletzungen erstarrten Harze. In Frankreich und auch in anderen Ländern werden diese Produkte als „Galipot“ bezeichnet, in Amerika als „scrape“.

Wenn dieses Harz, in Tropfen abfallend, dann auf dem Boden zu kleinen Körnern erstarrt, wird es wohl auch als „Waldweihrauch“ bezeichnet. Es wird besonders bei jungen Föhren und Fichten gefunden.

Die zwischen Wurzelholz und Wurzelrinde vorkommenden dicken Harzplatten, die an manchen Orten (z. B. in Böhmen) gesammelt wurden, führten den Namen „Wurzelpech“. Es kommt heute meines Wissens nur selten vor.

Diese Harze sind also physiologische Harze und von den Terpentinen hauptsächlich durch den geringeren Gehalt an ätherischem Oel unterschieden, aber auch durch Veränderung der ursprünglichen Bestandteile infolge Oxydation von etwas abweichender Zusammensetzung. Je nachdem das ätherische Oel mehr oder weniger verdunstet ist und die chemische Veränderung in geringerem oder größerem Umfange sich vollzogen hat, haben die „gemeinen Harze“ und die genannten ähnlichen Produkte verschiedene Beschaffenheit.

Das gemeine Fichten- oder Föhrenharz ist meistens halbweich, auch hart, gelblich bis braun, bisweilen von etwas rotstichiger Farbe. Der Geschmack ist bitter, der Geruch terpentinartig. In einer homogenen Grundmasse finden sich stets reichlich Kristalle von Harzsäuren.

Das Wurzelpech hat oft eine auffallend gelbe Farbe (schwefelgelb), es ist bitter und hat einen scharfen Geruch. Bisweilen ist es nahezu geruchlos, entwickelt dann aber, in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, wieder den charakteristischen Geruch.

In chemischer Hinsicht gleichen diese Harze den Terpentinen, zeichnen sich aber durch eine geringere Menge Terpentinöl und durch das Vorhandensein größerer Mengen an Unverseifbarem von resenartiger Beschaffenheit aus.

Tschirch untersuchte je ein „gemeines Harz“ von Pinus silvestris (aus Finnland) und Picea vulgaris (aus Siebenbürgen). Es dürfte sich hier um ziemlich terpentinähnliche Harze gehandelt haben, wie aus dem großen Gehalt an ätherischen Oelen hervorgeht, das noch vorhanden war.

Die Resultate werden durch die folgende Tabelle veranschaulicht:

Harz von:	Pinus silvestris	Pinus vulgaris
A. löslich in Ammonkarbonatlösung	—	Pizipimarsäure (3%) $C_{12}H_{20}O_2$
B. löslich in Sodalösung		
1. kristallisierend	Silveolsäure (1,5%) $C_{15}H_{20}O_2$	Pizeapimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$
2. amorph		
a) mit unlöslichem Bleisalz	α-Silvinolsäure $C_{15}H_{26}O_2$ } 58|60 %	α-Pizipimarolsäure } $C_{14}H_{28}O_3$ 47 %
b) mit löslichem Bleisalz	β-Silvinolsäure $C_{14}H_{24}O_2$	β-Pizipimarolsäure
C. Aetherisches Oel	15 %	30 %
D. Resen	20—21 %	15 % ($C_{19}H_{30}O$)
E. Verunreinigungen durch Bitterstoffe, Bernsteinsäure	1—2 %	3 %.

4. Ueberwallungsharze.

Die Ueberwallungsharze wurden eingehender zuerst von Wiesner[187]) beschrieben und als pathologische Harze erkannt, deren Entstehung vom Narbengewebe verletzter Stämme oder Aeste von Nadelbäumen ausgeht. Sie sind also nicht mit den Terpentinen und den aus diesen hervorgehenden „gemeinen Harzen" identisch, die ja physiologische Harze darstellen, deren Bildung durch Verletzung nicht hervorgerufen, sondern nur verstärkt wird.

Die Verschiedenheit der Ueberwallungsharze von den Terpentinen zeigt sich auch im chemischen Aufbau. Während die Terpentine usw., also die physiologischen Exkrete der Nadelbäume, durchweg hauptsächlich aus Resinolsäuren bestehen, stellen sich die pathologischen Ueberwallungsharze als Ester von Resinolen dar.

Bamberger[188]) fand sowohl im Ueberwallungsharze der Schwarzföhre (Pinus laricio Poir.), wie in dem der Fichte (Pinus vulgaris) einen in schönen rhombischen Kristallen kristalisierenden Harzalkohol, den er Pinoresinol nannte. Der Schmelzpunkt war 122°, die Formel wird zu $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$ angegeben. Das Pinoresinol war in dem Harz der Schwarzföhre mit Kaffeesäure sowie mit Ferulasäure verestert. Beide Säuren kamen auch frei vor (etwa 4 bezw. 1%).

Bei dem Ueberwallungsharz der Fichte war das Pinoresinol an eine Abietinsäure gebunden, sowie an Parakumarsäure, die in geringen Mengen auch in freiem Zustande gefunden wurde. Außer diesen Bestandteilen war noch ein ätherunlöslicher Teil vorhanden, der im Sinne von Tschirch als ein Resinotannol zu bezeichnen wäre.

[187]) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs (1914) I, 276.

[188]) Bamberger, Monatsh. f. Ch. 1891, 441; 1894, 505; Bamberger und Landsiedl, ebenda 1897, 483.

Auch das Ueberwallungsharz der Lärche (Larix europaea) enthielt einen Harzalkohol, Lariziresinol, der an Kaffeesäure und wahrscheinlich auch zu einem geringen Teil an Ferulasäure verestert war. Auch dieser Harzalkohol kristallisierte. Er hatte den Schmp. 169°. Die Formel wird zu $C_{17}H_{18}O_2(OCH_3)_2(OH)_4$ angegeben. Beim Kochen mit Kalilauge trat Isomerisation ein, wobei sich ein bei 95—97° schmelzender Körper bildete, der in eine Modifikation vom Schmp. 152—155° überging. Dieses Produkt lieferte das Tetraazetylderivat, aber einen anderen Dimethyläther. Bei der trockenen Destillation gab das Lariziresinol Pyroguajazin und Guajakol, also die gleichen Kompenenten, wie das Guajakharz. Pinoresinol gab Guajakol, Kresol, Eugenol oder Isoeugenol u. a. m.).

Ueber das Ueberwallungsharz der Zirbe (Pinus Cembra L.) machen Bamberger und Klimburg[139]) Angaben:

Das Rohharz hat einen an Vanillin und Buttersäure erinnernden Geruch. Das durch Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser gewonnene Reinharz war beinahe weiß, wurde am Licht aber bald rot und nach zwei Tagen dunkel rotbraun. Es löste sich leicht in Aethyl- und Methylalkohol, Azeton, Petroläther, und ist teilweise löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt war ca. 70°, die Säurezahl 127, die Jodzahl 112. Methoxyl wurde weniger gefunden, als in den bisher untersuchten Ueberwallungsharzen: Zirbe 1,3% gegen 3,0—3,5% bei dem Harz der Fichte, 4,5% bei dem der Lärche und 5,0—5,5% bei dem der Schwarzföhre. Kaffeesäure, Ferulasäure und Vanillin wurden nachgewiesen. Ein Resinol wurde nicht festgestellt.

Isomer mit dem Pinoresinol ist das von Easterfield und Bee[140]) aus Podocarpus spicatus (Matai) isolierte Matairesinol. Es kristallisierte aus Alkohol mit Kristallalkohol in nadelförmigen Kristallen. Das alkoholfreie Resinol schmolz bei 119°. In Azetonlösung hatte es $[\alpha]_D^{15} = -4{,}9°$.

Eigenartig verhielt sich das Matairesinol beim Fällen mit Essigsäure aus alkalischer Lösung. Es wurde H_2O angelagert und Mataisäure ($C_{19}H_{18}O_7$) gebildet. Beim Kochen mit Wasser spaltete die Mataisäure wieder Wasser ab und bildete das Resinol zurück. Diesem schreiben die Autoren daher Laktonstruktur zu:

$$(HO)_2(CH_3O)_2C_{16}H_{12}\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ O.\end{matrix}\right.$$

[139]) Bamberger und Klimburg. Monatsh. f. Ch. 1917, 457.
[140]) Easterfield und Bee, J. Am. Soc. Ind. 1910, 1028.

5. Kanadabalsam und Oregonbalsam.

Kanadabalsam (Therebinthina canadensis, Balsamum canadense) wird von Abies balsamea Mill. (= Pinus balsamea L.) gewonnen, auch Pinus Fraseri und vielleicht auch Abies canadensis soll Kanadabalsam liefern[141]). Der Balsam findet sich in der Rinde in langen oder blasenförmigen Sekretbehältern, die meistens nicht lysigener Natur sind und sich schon an den jüngeren Zweigen finden.

Zur Gewinnung des Balsams werden die „Harzbeulen" angestochen und der ausfließende Balsam gesammelt. Nach zweijähriger Ausbeutung müssen die Bäume eine Ruheperiode von zwei bis drei Jahren haben; selbst dann ist die Ausbeute nachher geringer. Ein großer Baum soll nicht mehr als 8 Unzen (= rund 250 g) Balsam jährlich ergeben.

Aeußere Eigenschaften. Frischer Kanadabalsam ist farblos, älterer gelblich mit schwacher grünlicher Floruleszenz. Mit der Zeit wird er fest, bleibt aber stets klar. Auch unter dem Mikroskop erscheint er stets homogen. Der Geruch ist aromatisch, der Geschmack ebenfalls aromatisch und etwas bitter.

Die Dichte ist nach Flückiger[142]) nahezu 1 (0,998 bei 14,5°). Nach der englischen Pharmakopoe ist $d^{15,5}$ = 0,987—0,994; $[\alpha]D = +1°$ bis $+4°$. In Chloroform, Essigäther, Benzol, meist auch in Aether und Terpentinöl ist Kanadabalsam völlig löslich. Petroläther und 90prozentiger Alkohol nehmen 90—95% des Balsams auf.

Der Brechungsindex bei 15° ist etwa 1,525 (nach der englischen Pharmakopoe 1,518—1,521; nach eigenen Untersuchungen an 16 Balsamen 1,519—1,526).

Chemische Zusammensetzung. Tschirch und Brüning[143]) untersuchten einen Kanadabalsam nach der üblichen Tschirch'schen Methodik und fanden dabei folgende Bestandteile:

23—24% ätherisches Oel vom Siedepunkt 160—167°.

5% Resen, leicht löslich in Aether, schwerer in Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Schwefelkohlenstoff, nicht völlig löslich in Petroläther, unlöslich in Alkohol, Methylalkohol, Azeton, Eisessig, Essigäther. Die Autoren geben ihm nach der Elementaranalyse die Formel $C_{21}H_{40}O$.

[141]) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs; 3. Auflage, I, 216 u. 266.
[142]) Flückiger Schweizer Wochenschr. f. Pharm. 1869.
[143]) Tschirch und Brüning, Arch. d. Pharm. 1900, 487.

Kanadinsäure (13 bis 14 %), mit Ammonkarbonat gelöst, amorph. Schmp. 135—136°, S.Z. und V.Z. 192, optisch inaktiv, gibt in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Bleiazetat ein alkoholunlösliches Bleisalz. Die Formel wird zu $C_{19}H_{34}O_2$ oder $C_{20}H_{38}O_2$ angegeben. Die Säure war unlöslich in Petroläther.

Kanadolsäure wurde bei den in die Sodalösung übergehenden Anteilen gefunden und durch Kristallisation isoliert. Es kristallisierten nur 0,3 %. Der Schmelzpunkt war 143—145°, S.Z. 192, V.Z.h. 328, V.Z.k. 248. Die Kristallform ähnelte der von Abietinsäure, doch kann sie mit dieser nach Tschirchs Angaben nicht identisch sein.

Kanadinolsäure wurde der in die Sodalösung übergehende, nicht kristallisierende Säureanteil genannt. Er wurde in α- und β-Kanadinolsäure durch Fällen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Bleiazetatlösung getrennt. Die Schmelzpunkte lagen bei beiden bei 95° (Sintern bei 89—90°), die Säure- und Verseifungszahlen waren übereinstimmend 200 (198—201), beide waren in Petroläther unlöslich. Ihre Menge betrug zusammen 48—50 %. Die Formel wird zu $C_{19}H_{30}O_2$ angegeben.

Kennzahlen und Untersuchung. Die Kennzahlen sind wenig bestimmt worden. Sie liegen abear nach übereinstimmenden Angaben von A. Kreml[144]) und F. Dietze[145]), sowie Tschirch und Brüning (a.a.O.) innerhalb ziemlich enger Grenzen:

S.Z. [146])	82—87	mit der engl. Pharmakapoe gut übereinstimmend 84-87)
V.Z.	89—100	
D.Z.	4—16	

Ein Verschnitt mit Kolophonium oder Terpentin wird sich meistens schon durch unvollkommene Klarheit erweisen. Mikroskopische Prüfung ist daher bei der Untersuchung des Kanadabalsams besonders wichtig. Findet man gar unter dem Mikroskop Kristalle von Abietinsäure, so liegt sicher ein Verschnitt vor, mag die Menge der Kristalle noch so gering sein. Auch die Storch-Morawski-Probe wird nützlich sein, doch erscheint es nicht ganz sicher, ob ein positiver Befund wirklich auf Beimengungen von Kolophonium oder Terpentinen zurückzuführen sein muß.

[144]) Kreml, Notizen z. Prüfg. d. Arzneimittel 1889.

[145]) Dietze, Süddtsch. Apoth.Ztg. 1897, Nr. 44.

[146]) Nach eigenen Untersuchungen an 76 Balsamen S.Z. = 83—88 in zehn Fällen 84—85; V.Z. 86—98, in neun Fällen 92—93; D.Z. = 5—13; in acht Fällen 8—9.

Wichtig wird die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen sein, die durch Kolophonium und meistens auch durch Terpentine erhöht werden.

Oregonbalsam.

Nach Angaben der Firma Schimmel & Co. wird der Oregonbalsam aus der Douglasfichte (Pseudotsuga taxifolia Britton; Pseudotsuga Douglasii Carr.) auf zwei Arten erhalten. Bei der ersten Art werden die Bäume gefällt. Den dann ausfließenden Balsam läßt man in geeignete Gefäße tropfen. Nach der anderen Art werden die Bäume angebohrt, in denen durch Windstoß eine sich nach und nach mit dem Harz füllende Höhlung entstanden ist. Mit Hilfe eines Rohres wird der ausfließende Balsam in Eimern aufgefangen. Bei einer Bohrung werden häufig 1—3 Gallonen gewonnen[147]). Mahoot[148]) schlägt vor, die Art der Gewinnung zu ändern und diejenige der Lärchenterpentingewinnung anzuwenden: Man soll ein oder zwei Löcher von 1—1½ Zoll Durchmesser in fast wagerechter Richtung im Frühjahr in die ausgewachsenen Bäume (von etwa 40 Zoll Umfang) bis zur Stammitte bohren. Auch die Bäume, die noch keine Höhlung aufweisen, sind anzubohren. Die Bohrlöcher sind mit Zapfen zu verschließen, bis man nach einer bestimmten Zeit den sich ansammelnden Balsam austropfen läßt. Auch frisch gefällte Bäume können oft mit Vorteil angezapft werden. Die Bäume sollen durch dieses Anbohren nur wenig leiden und durch dieselben Bohrlöcher oft 20 bis 50 Jahre lang Harzbalsam liefern.

Als Kennzahlen werden folgende angegeben:

S.Z. des nichtflüchtigen Anteils (70%) 153—166.

Zwei durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Aetznatron gewonnene Proben von Oregonbalsamöl wurde von G. B. Frankforter u. F. C. Frary[148a]) untersucht.

	I	II
d^{20}	0,8615	0,8627
$[\alpha]_D^{20}$	—47,4°	—46,4°
n_D	1,4688	1,4690

Etwa 60% siedeten bei 156—157° und bestanden aus l-α-Pinen. Weder β-Pinen noch Kamphen konnten nachgewiesen werden. Etwa 5% des Oeles siedeten bei 168 bis

[147]) A. W. Schorger, Journ. Amer. Chem. Soc. nach Berichte v. Schimmel & Co. 1918, 38.
[148]) S. A. Mahoot, Am. Journ. Pharm. 1919, 845.
[148a]) G. B. Frankforter u. F. C. Frary, Journ. Am. Chem. Soc 1906, 1461.

178° und bestanden aus l-Limonen. Die höchstsiedenden Anteile enthielten keine methoxylhaltigen Verbindungen, wohl aber l-α-Terpineol.

6. Bernstein.

Bernstein ist das Harz ausgestorbener Koniferen. Der Name Bernstein ist eine Sammelbezeichnung und besagt nichts genaues über die Abstammung des Harzes. Das gewöhnlich als „Bernstein" schlechthin bezeichnete Harz ist richtiger als Succinit zu benennen. Der Succinit stammt von einem unserer Rottanne ähnlichen Baume, wie von Göppert und Conwentz aus Einschlüssen festgestellt wurde; er führt jetzt den Namen Pinus succinifera Conw. Andere Bernsteinarten dürften auch von Pinus baltica, P. silvatica und P. cembrifolia stammen[149]).

Die Bernsteinschichten finden sich in dem pommerschen (samländischen) Küstengebiete als untere Oligozänschichten und zwar als sogenannte „blaue Erde", die über einer Schicht von phosphoritreichen Glaukonitsanden liegt. Einige Geologen nehmen an, daß die Glaukonitsande die eigentlichen Bernsteinformationen sind, während andere, wie Kayser, in diesen sekundäre Lagerstätten sehen, in die die „blaue Erde" nur eingeschwemmt ist. Kayser nimmt daher als wahrscheinliche Entstehungsperiode das Eozän an.

Die Gewinnung geschieht zum geringeren Teile durch Fischen der bernsteinführenden Tange (mit Netzen bis zu 50 m Tiefe) und Auslesen der Bernsteinstücke (Seebernstein), zum größeren Teile durch bergmännischen Betrieb im Tagebau und unter Tage. Der Tagebau ist schon alten Datums und kann auf etwa 200 Jahre zurücksehen. Der Stollenbetrieb ist erst wenige Jahrzehnte alt. Die Bernsteingewinnung war früher vom preußischen Staate an Privatleute verpachtet. Seit dem 1. März 1907 aber sind alle Abkommen annulliert worden, und die Gewinnung des Bernsteins geschieht heute ausschließlich im staatlichen Betriebe. Die Hauptgruben befinden sich in Palmnicken (Ostpreußen). Die ausgebrachte „blaue Erde" wird von größeren Bernsteinklumpen mit der Hand meist schon bei dem Abbau befreit. Sie gelangt dann in Schwemmsiebe, in denen die Erde abgeschwemmt wird. Die gewaschenen Bernsteinstücke werden dann nach Farbe, Durchsichtigkeit und Größe klassifiziert. Das Sortieren geschieht vielfach in Heimbetrieben.

---

[149]) Es sei erwähnt, daß Demosthenes noch den Bernstein für ein tierisches Produkt hielt.

Die Bernsteinstücke können erhebliche Größe annehmen. Stücke vom Gewicht um 200 g sind gar nicht selten. Das größte bisher gefundene Stück wog 13 Pfund und befindet sich in Berlin.

Aeußere Eigenschaften. Bernstein ist klardurchsichtig, durchscheinend oder fast undurchsichtig und nur an den Kanten durchscheinend. Der häufigste Farbton ist Gelb, von einem hellen Gelb bis zum Braungelb, doch kommen auch braune, rötliche, grünliche, milchige und kreideweiße Stücke vor. Die fest haftende Verwitterungsschicht ist braun. Beim Seebernstein ist sie meist abgewaschen. Oft sind Pflanzenteile in die Stücke eingeschlossen. Nadeln der Mutterpflanze gehören zu den größten Seltenheiten. Auch Insekten und andere Tiere fanden sich vor, einmal sogar eine Eidechse. Auch wurde in einem Falle ein Blatt des Zimtbaumes eingeschlossen gefunden.

Der Bruch ist muschelig, fettglänzend, die Härte zwischen 2 und 3, meistens nahezu 3. Die Dichte wird zu etwa 1,05 bis nahe an 1,1 angegeben. E. Stock[150]) gibt 0,98—1,20 an. Werte unter 1 dürften aber wohl nur bei Stücken vorkommen, die viel Nichtharz enthalten. Auch für den Schmelzpunkt werden recht verschiedene Daten angegeben, nämlich von etwa 250° bis gegen 400°. Das ist z. T. auf die Verschiedenheit des Bernsteins zurückzuführen, liegt aber auch wohl z. T. an der Bestimmungsweise. Die folgenden Bestimmungen von Ohlshausen und Rathgen lassen dies bis zu einem gewissen Grade erkennen. Sie fanden bei einem Succinit: im geschlossenen Rohr 352°—358°, im offenen Rohr 355°—359°, bei schneller Temperatursteigerung 377°—384°, bei langsamer 365°—373°.

Weiteres siehe auch unter „Sorten".

Chemische Zusammensetzung des Bernsteins. Die ausführlichsten Untersuchungen stammen von Tschirch, der in Gemeinschaft mit E. Aweng, C. de Jong und E. S. Hermann erst vor kurzem eine ausführliche Zusammenstellung der Ergebnisse veröffentlicht hat, die er mit seiner bekannten Methode an Succinit und Gedanit gewonnen hatte. Bis auf den Gehalt an Schwefel und die (wohl kaum sichergestellte) Formel der ammonkarbonatlöslichen Harzsäure (s. u.) waren Succinit und Gedanit gleich zusammengesetzt. Die Zusammensetzung nach Tschirch und seinen Mitarbeitern[151]) sei hier tabellarisch wiedergegeben[152]).

150) E. Stock, Grundlagen des Farbenfaches, Bd. II, 228.
151) Tschirch, Helv. Chim. Act. 1923, 214.
152) Die Formeln dürften wohl kaum stimmen. Bei einem so hohen Molekulargewicht, wie es z. B. das Abietinol nach Tschirch hat, ver-

A. **Löslich in Alkohol**

a) Unlöslich in Petroläther. Aus ätherischer Lösung des Petrolätherunlöslichen ausgeschüttelt mit

1. 1 %iger Ammonkarbonatlösung .... 0,5 %
   Succinoabietinsäure { aus Succinit $C_{20}H_{30}O_4$ / aus Gedanit $C_{19}H_{28}O_4$
   Schmp. 128°, S.Z.d. 147, V.Z.h. 174, J.Z. 18,6
2. Natriumkarbonatlösung:
   Succinoabietolsäure, $C_{40}H_{60}O_5$ .... 12 %
   Schmp. 164°, S.Z.d. 87, V.Z.h. 145, J.Z. 51.

b) Löslich in Petroläther. Von heißer 5 %iger Natronlauge

1. nicht angegriffen:
   Succinoabietinol .... 6 %
   $C_{40}H_{60}O_2$ (neutraler Harzalkohol)
   Schmp. 124°.
2. verseifbar:
   Ester der Succinosilvinsäure .... 4 %
   $C_{24}H_{36}O_2$. Schmelzpunkt 104°.
   S.Z.d. 140, V.Z.h. 164, J.Z. 24
   mit d-Borneol ($C_{10}H_{18}O$) .... 0,2 %

B. **In Alkohol unlöslich**, beim Kochen mit 1 %iger Natronlauge

a) unangegriffen: Succinoresen, $C_{22}H_{36}O_2$. Schmp. 324° ca. 65 %
b) verseift: Ester der Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$ .... 2 %
   mit einem Harzalkohol, Succinoresinol, $C_{12}H_{20}O$ .. 3 %
   Schmp. 228°.

Für die Bildung der Bernsteinsäure, die Tschirch bei der Kalischmelze bei allen Koniferenharzen fand, und für die Bildung des Borneols stellt Tschirch die Hypothese auf, daß sie durch oxydative Ringspaltung aus der Bernstein-Abietinsäure entstehen, wobei er für diese einen hydrierten Reten-Kern annimmt. Tschirch gibt folgendes Formelbild an:

CH₃ CH₃ — COOH — C_3H_7 ⟶ CO CH(CH₃) CH₃ — COOH — C_3H_7

Bernsteinsäurerest   Rest des abgebauten Recinols (C_{12}) polymer.

—CO   Harzsäurerest

CH₃ — C_3H_7 — OH   Borneolrest polymer.

---

sagt die Elementaranalyse, weil die Unterschiede in den C- und H-Gehalten bei einem Minus oder Plus von einem oder auch mehreren C- und H-Atomen sehr klein werden. Auch die Molekulargewichte sind nicht sicher bestimmbar, zumal man mit dem Vorliegen kolloider „Aggregate" zu rechnen hat.

Im Gegensatz zum Gedanit, der keinen Schwefel enthält, weist der Succinit nach Helm ca. 0,4% Schwefel auf. Der Schwefel könnte bei den hohen Entstehungstemperaturen[153]) vom schmelzenden Harz vielleicht aus der Umgebung aufgenommen worden sein. Der Succinit hat wahrscheinlich seine rötliche Farbe von dem aufgenommenen Schwefel erhalten. Gedanit ist hellgelb, übrigens spröder als Succinit.

Kennzahlen und Untersuchung.

Die Kennzahlen weichen bei den verschiedenen Autoren nicht unerheblich von einander ab.

Die Säurezahl liegt zwischen 15 und 35; Verfasser fand in zwölf Fällen 8 mal 20—30, 3 mal 30—35, einmal 17.

Die Verseifungszahl liegt zwischen 87 und 125; Schmidt und Erban[154]) fanden sogar 145. Verfasser fand neunmal 95—105, zweimal 105—110 und einmal 92.

Die Esterzahl wird zu 69—91 angegeben; Verfasser fand in allen zwölf Fällen zwischen 70 und 80.

Die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl nahm Verfasser, anschließend an den Vorschlag von Marcusson und Winterfeld[155]), in folgender Weise vor:

2 g Bernstein wurden mit einem Gemisch von je 50 ccm Xylol und Alkohol am Rückflußkühler gekocht, bis Lösung eingetreten war bezw. bis kein Fortschritt der Lösung ersichtlich war. Nach völligem Erkalten wurde ohne Rücksicht auf ausfallende oder ungelöst gebliebene Harzanteile unter starkem Schütteln mit alkoholischer n/2-Kalilauge (Phenol- oder Thymolphtalein als Indikator) titriert. Dann wurde weiter alkoholische n/2-Kalilauge zugesetzt, sodaß im ganzen 20 ccm verbraucht wurden, sowie ca. 20 ccm Xylol zugefügt und eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Schließlich wurde mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert.

Verfälschungen von Bernstein mit anderen Harzen sind heute wohl ziemlich selten. Verwechslungen mit Kopal können vorkommen.

Unterscheidung von Kopal und Bernstein (nach Marcusson und Winterfeld[156]):

2 g der fein gepulverten Probe werden zehn Minuten lang mit 75 ccm Kajeputöl am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat mit dem zwei- bis dreifachen Volumen an Schwerbenzin versetzt. Bei Vorliegen von Kopal tritt deutliche Fällung, bei reinem Bernstein nur leichte Trübung auf. Bei geschmolzenem Bernstein versagt die Probe, da sich dieser leichter löst als ungeschmolzener und gleiche Lösungsverhältnisse aufweist wie geschmolzener Kopal.

153) s. S. 3.
154) Schmidt und Erban, Real-Enzyklop. (Geißler-Möller), V. 142.
155) Marcusson und Winterfeld, Chem. Umschau 1909, 104.
156) Dieselben, Kunststoffe 1911, 281.

Kolophonium wird sich durch Erhöhung der Säure- und Verseifungszahl und erhöhte Petrolätherlöslichkeit, sowie durch positiven Ausfall der Storch-Morawski-Reaktion leicht nachweisen lassen.

Nach der neuesten Erfahrung des Verfassers ist Bernstein durch eine typische grüne, ziemlich starke Fluoreszenz unter der Analysenquarzlampe von den Ersatzstoffen, namentlich auch von den in Betracht kommenden Kopalen zu unterscheiden.

Als Identitätsreaktion ist auch die Schwefelprobe öfters gut verwendbar, wobei allerdings zu beachten ist, daß es auch schwefelfreien Bernstein, wie den Gedanit gibt. Daher beweist ein Gehalt an Schwefel wohl, daß Bernstein vorhanden sein kann, aber ein Fehlen des Schwefels schließt Bernstein noch nicht aus. Man führt die Schwefelprobe aus, indem man im Reagensglas einen Bernsteinsplitter erhitzt und in die entstehenden Dämpfe ein Stückchen angefeuchtetes Bleipapier hineinhält. Bei schwefelhaltigem Bernstein, wie dem gewöhnlichen, dem Succinit, tritt dann Schwarzfärbung des Bleipapiers ein.

Ein gutes Mittel zur Unterscheidung von Bernstein und Surrogaten aus Kunstharzen dürfte auch die Ermittlung des Brechungsindex sein. Dieser liegt bei Bernsteinen etwa zwischen 1,55 bis 1,58, während Kunstharze aus Phenolkondensationsprodukten einen Brechungsindex von über 1,6 aufweisen [157].

Die Unterscheidung von natürlichem Bernstein und Preßbernstein (durch Zusammenpressen von kleineren Stückchen gewonnene größere Stücke) läßt sich mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes durchführen:

Preßbernstein zeigt gedrückte und verästelte Bläschen an Stelle der runden und ovalen, die natürliche Stücke aufweisen. Ferner zeigen sich bei Preßbernstein im polarisierten Licht lebhafte Interferenzfarben aller Art, während natürlicher Bernstein nur schwache Farben einer Art aufweist.

Arten und Formen des Bernsteins.

Wissenschaftlich unterscheidet man vielfach folgende Arten:

1. Succinit. Gelbe oder gelbbräunliche, durchsichtige oder undurchsichtige, spröde Stücke von muscheligem und glänzendem Bruch. Schmp. 250 bis 300°, schwefelhaltig.

[157]) Privatmitteilung von Herrn Plonneit.

2. Gedanit. Weißgelb, durchsichtig, leicht zersplitternd, bläht sich bei 140—180° auf.
3. Glessit. Meist braun, charakterisiert durch (bei hundertfacher Vergrößerung wahrnehmbare) zellenartige kugelige Gebilde mit körnigem Inhalt. Schmp. wie Succinit.
4. Stantinit (Schwarzharz). Sehr spröde und leicht zerbrechlich.
5. Beckerit (Braunharz). Undurchsichtig, zäh.
6. Allingit. Weißgelb bis rötlich, Schmp. bei 300°. Nach Aweng[158]) enthält dieser weder Bernsteinsäure noch Borneol, weicht also von den anderen Arten in der Zusammensetzung ganz erheblich ab. Schwefel ist vorhanden.

Amerikanischer Bernstein, der in einem der :reidezeit entstammenden Tonlager in Kreischerville (Sta- ɔn Island) gefunden wurde, wird von Wm. J. Gies[159]) als :entisch mit dem Succinit bezeichnet. Allerdings sind die ntersuchungen nicht so weit durchgeführt, daß ein ab- :hließendes Urteil möglich wäre. Elworthy teilt mit, aß in Kohlenflözen am North-Saskatchewan-river und eace-river, und in Ligniten der Queen-Charlotte-Islands arze vom Erweichp. 180—200°, Schmp. 250—297° gefunden urden, die in Kennzahlen und Löslichkeitsverhältnissen ɔm Bernstein ähnelten, jedoch bei der Destillation nur enig Bernsteinsäure ergaben[160]). Dagegen handelt es sich ɔim spanischen, beim sizilianischen (Simetit) ıd beim rumänischen Bernstein (Rumänit) offenbar n ganz andere Harze, die aber noch wenig untersucht nd[161]).

Göppert unterscheidet wesentlich drei verschiedene, ırch ihre Entstehung bedingte Formen von Bernstein:

a) Platten, die sich zwischen Rinde und Holz oder den ıhresringen des Holzes gebildet haben. Solche werden im andel als Platten, auch als Schlauben bezeichnet.

b) Wellenförmig geschichtete Stücke, entstanden durch usfließen aus dem Stamme. Vielfach werden die sogen. chlauben" auch hierher zu rechnen sein.

c) rundlich dicke, knollige Stücke, welche sich ırch Ausfließen aus der Pfahlwurzel bildeten.

Die Größe der Stücke ist sehr verschieden. Das größte :her gefundene Stück wog 10 kg. Gewöhnlich kommt der ɔrnstein in rundlich, stumpfeckigen oder in flachen Stük-

---

[158]) Aweng, Arch. d. Pharm. 233, 660.
[159]) Gies, Transact. amer. Chem. Soc. 1907, 2044.
[160]) Elworthy, Oil and Col. Tract. J. 1924, 1521.
[161]) Helm, Arch. d. Pharm. 218, 304, 447.

ken mit rauher Oberfläche vor. Nicht selten schließen die Stücke Insekten und Pflanzenteile ein. Aus letzteren gelang es, die Stammpflanze des Bernsteins unzweideutig zu rekonstruieren.

Die größten Stücke werden als „Sortimentssteine" bezeichnet, wobei man wohl auch noch zwischen großem und kleinem Sortiment unterscheidet. Dann folgen Tonnensteine, Grundsteine, Korallen, Schlick usw. Solche Bernsteinstücke, die nur zur Lackbereitung gebraucht werden können, werden als „Firnis" oder „Firnissteine" bezeichnet.

Nach Farbe und Klarheit unterscheidet man Bastern (Bastardsteine), gelbblank und rotblank (ganz klar), Knochen (kreidig oder gelb undurchsichtig). „Braunschweiger klar" heißt so, weil Bernsteine zur braunschweigischen Nationaltracht gehören.

Abfälle von der mechanischen Bearbeitung werden als „Bruch" und als „Rasur" bezeichnet.

„Schlauben" sind rissige und unreine Stücke.

Die Form der „Knochen" ist meistens abgerundet, stumpfkantig und platt, mitunter jedoch auch tropfsteinartig, stengelig, wellenförmig, blättrig und verwittert. Oberfläche und Größe sind sehr verschieden. Gegrabene Bernsteinknochen aus trockener Erde sind gewöhnlich oberflächlich verwittert, solche aus feuchtem, sumpfigem Boden weisen eine dünne Haut auf. Der Bruch ist flachmuschelig, zuweilen auch glatt, das Gefüge derb und fest, doch auch erdig und kristallinisch-körnig. Die Stücke sind bis auf die festen und glänzenden Stücke leichter als Wasser und scheinen verwittert zu sein. Der Glanz ist meistens wachs- oder fettartig. Die Färbung wechselt vom schnee- und milchweiß über schmutzig-graugelb ins graue, braune (oft sehr dunkel). Der Geruch und Geschmack ist bei frischem Bruch sauer. Angezündet brennen sie mit prasselnder Flamme und Entwicklung eines eigentümlichen Geruchs. Das Aussehen ist glänzend bis erdig, was offenbar von verschieden hohem Gehalt an Harzsubstanz abhängt.

Die undurchsichtige weiße Färbung vieler „Knochen" scheint durch eine beigemischte sauer reagierende Flüssigkeit verursacht zu sein. Beim Erhitzen im Reagensglase zeigt sich deutlich Feuchtigkeit. Durch vorsichtiges Erhitzen kann diese ausgetrieben werden, wonach der Bernstein klarer wird [162]).

[162]) Ch. Chénevau (Compt. rend. 1925, 446) wies nach, daß die oberen Schichten von mattem saarländischem Bernstein Wassertröpfchen enthielten, indem er sie mit Eosin behandelte. Die Form der Tröpfchen deutete weder auf hohe Temperatur noch auf hohen Druck bei der Entstehung. Er konnte Kolophonium durch Behandeln mit Wasser bei 50° in ähnlicher Weise künstlich matt machen.

Die dunkleren Stücke, die beim Ausgraben sich zuweilen mit diesen Stücken vergesellschaftet finden, haben unreine braune oder graue Färbung und verhalten sich nicht ganz wie Bernstein. Die Undurchsichtigkeit rührt von sehr kleinen Luft- und Wasserbläschen her. Mitunter sind die Stücke im Inneren auch kristallinisch-körnig (siehe oben, Glessit), während die Oberfläche aus durchsichtigem, oft abgescheuertem Bernstein besteht. Auch erdige und schaumige Stücke kommen bei dieser Sorte vor. Der Bruch ist uneben, das spezifische Gewicht unter 1. Ihre Porosität läßt darauf schließen, daß ihre innere Masse der Verwitterung sehr ausgesetzt gewesen sein muß. Sie verbrennen mit heller Flamme und entwickeln einen anderen Geruch als Bernstein. Dieser Geruch gleicht dem des Harzes, das man in fossilem Holz findet.

Schwarzer Firnis ist ein mit fremden vegetabilischen, animalischen und mineralischen Beimengungen verunreinigter Bernstein, der durch diese Beimengungen mehr oder weniger braun oder schwarz ist. Form und Oberfläche sind uneben, löcherig, zerfressen, das Gefüge locker, mitunter kristallinisch, gesintert. Das spezifische Gewicht ist unter 1. Er ist etwas zähe, nicht spröde, zerspringt aber leicht, ist meist undurchsichtig, bisweilen durchschimmernd, oft matt, je nachdem mehr oder weniger Beimengungen vorhanden sind. Die Färbung ist braun oder schwarz. Er verbrennt ruhig und riecht brenzlich, ähnlich wie Bernstein. Das mikroskopische Bild zeigt haarförmige Spitzchen in kleinen Büscheln, teils hervorragend, teils flach in allen Richtungen neben und übereinander liegend. Vereinzelt sind diese Büschel von einer braunen höckerigen Haut überzogen. Es scheint sich dabei um feine zersplitterte Saftgefäße des Bastes oder des Splints eines im vollen Saft gestandenen Baumes zu handeln, die in parallelen haarförmigen Büscheln in alle Richtungen in die Harzmasse eingebettet sind. Scheinbar ist diese Abart nicht ausgeflossen, sondern im Innern des Baumes erhärtet, was auch die vielfach vorkommenden Platten wahrscheinlich machen.

Die milchweißen und gelben Stücke von Knochen oder die festeren helleren Arten des schwarzen Firnis zeigen oft prachtvolle Zeichnungen, die sie zur Herstellung kleiner Gegenstände, wie Knöpfe besonders geeignet machen. Für die Lackfabrikation werden sie wohl noch hier und da verwendet, doch fallen bei den großen Mengen vegetabilischer und verkohlender Substanzen die Schmelzprodukte sehr dunkel aus, die noch dazu viel Verdünnungsmittel verbrauchen. Eine Aufzählung der etwa 250 Handelssorten ist hier unmöglich und überflüssig.

P r e ß b e r n s t e i n wird durch Zusammenpressen von kleinen Stücken und Bernsteinabfall unter hohem Druck in hydraulischen Pressen hergestellt. Er ist äußerlich nicht von größeren natürlichen Stücken zu unterscheiden. Ueber seine Erkennung siehe oben, Abschnitt Untersuchung.

Ueber den r u m ä n i s c h e n B e r n s t e i n finden sich folgende nähere Angaben[168]: In den Karpathen ist Bernstein in einer aus sich abwechselnden Schichten bestehenden Formation anzutreffen. Die eine ist sandig und kristallhaltig und enthält gelegentlich reinen Quarzsand, die andere setzt sich zusammen aus dunkelbraunem oder dunkelblauem mergelartigem Ton, der als bituminöser oder menilitischer Schiefer bezeichnet wird. Die Bernsteinstücke, die dort gefunden werden, sind gewöhnlich rund, eiförmig, linsenförmig, von unregelmäßiger Gestalt, aber selten flach. Mit sehr wenigen Ausnahmen haben sie ihre ursprüngliche Tropfenform nicht bewahrt, da die Lager heftig durcheinandergerüttelt, zusammengepreßt und zermalmt worden sind.

Seitdem der Bernstein aus Buzau ein sehr gesuchter und geschätzter Handelsartikel geworden ist, hat man festgestellt, daß es dort in Bezug auf Farbe, Glanz und chemische Zusammensetzung verschiedene Bernsteinarten gibt. Bernstein, in dem Wasser und Kohlenwasserstoffe weiße und braune Wölkchen bilden, ferner Bernstein, in welchem diese Tropfen mikroskopisch kleine parallele oder wellige Linien verursachen und dem Bernstein ein marmoriertes Aussehen verleihen. Dieser letztere ist die begehrteste und höchstbezahlte Sorte.

Der rumänische Bernstein ist dank der verschiedenen Substanzen, die ihm Fluoreszenz verleihen und optische Reflexe hervorrufen, bunt. Zu erwähnen ist noch der gebrannte Bernstein, dessen Kruste faltig ist und der sich rauh anfühlt. Außen ist dieser Bernstein tiefbraun oder rötlich, während das Innere bordeauxrote, granatrote, braun- oder schwarzrote und sogar schwarze Farbenschattierungen zeigt.

V e r w e n d u n g. Bernstein war schon 1500 vor Christi Geburt Handelsobjekt. Im Mittelalter wurde die Bernsteingewinnung einer besonderen Gerichtsbarkeit unterworfen (Bernsteingerichte, Bernsteineid).

Daß bei einem so altverwendeten Produkt der Aberglaube eine große Rolle spielt, ist leicht verständlich. So sollte das Tragen von Bernstein bei Kindern das Durchbrechen der Zähne erleichtern, ferner Krankheiten der Amme von den Kindern farnhalten usw.

Helle und große Stücke werden zur Herstellung von Schmuckstücken und kunstgewerblichen Gegenständen verwendet. Kleinere und Abfälle werden der trockenen Destil-

[168]) Nach Chem. Umschau 1925, 123.

lation unterworfen. Der Destillationsrückstand, der „geschmolzene Bernstein“, dient als Rohstoff für die Lackbereitung. Seine Verwendung ist aber zurückgegangen, da man in harten Kopalen einen durchaus ebenbürtigen Ersatz gefunden hat, der dem Bernstein sogar teilweise lacktechnisch überlegen ist. Es sei bemerkt, daß diese Entwicklung dazu geführt hat, daß der früher eindeutige Name „Bernsteinlack“ heute nur noch eine Qualitätsbezeichnung ist, ohne die Gegenwart von Bernstein zu garantieren.

Nebenprodukte der Destillation sind das Bernsteinöl, dessen Verwendung aber recht schwierig ist, und Bernsteinsäure.

Statistisches. Früher betrug die jährlich geförderte Bernsteinmenge etwa 400 000 kg, doch ist sie bis auf etwa den sechsten Teil dieser Produktion gesunken. Man rechnet auf 1 t blaue Erde etwa 2—3 kg Bernstein.

b) Cupressineae.

Sandarak.

Sandarak (resina sandaraca) ist das Harz der Callitris quadrivalvis, wie zuerst von Broussonet[104]) nachgewiesen wurde. Nach Möller entsteht das Harz, was auch Tschirch bestätigt, in schizogen entstandenen Harzgängen der Innenrinde der bis zu 6 m hohen Bäume. Das Holz ist frei von Harzgängen. Die anfangs kugelförmigen Harzgänge breiten sich später in vertikaler Richtung aus und liegen so dicht unter der Borke, daß schon geringe Verletzungen Harzfluß verursachen. Algier und Marokko sind die Hauptproduzenten (s. auch u.).

Zur Gewinnung werden Stamm und Aeste angeschnitten.

Aeußere Eigenschaften. Sandarak kommt meistens in kleinen länglichen, seltener runden Körnern (Tränen) vor, deren Durchmesser meist um 0,5 cm beträgt. Gelegentlich finden sich auch längliche Stücke bis zu etwa 3—4 cm Länge und etwa 0,5 cm Dicke. Die Farbe ist bei den meisten Sorten hellgelblich, bei schlechteren dunkler bis zu einem lichten Braun, oft etwas rotstichig. Die Oberfläche der Körner ist weißlich und matt, was auf die gleichen Ursachen zurückzuführen ist, die bei dem äußerlich nicht ganz unähnlichen Mastix angeführt sind (s. d.). Sandarak ist härter als Mastix und Gips.

[104]) Broussonet, in Desfonteines, Flora Atlantica, S. 353.

Löslichkeit. Sandarak ist in Aether, Azeton, Aethylalkohol, Amylalkohol, fast völlig löslich, teilweise in Benzol, Chloroform, Eisessig, Methylalkohol und Terpentinöl. Wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Ausdrücklich sei noch bemerkt, daß Verfasser gefunden hat, daß die Löslichkeit von Sandarak in Benzol ziemlich groß sein kann und von der Art der Löslichkeitsbestimmung abhängt. Am meisten Lösliches findet man gewöhnlich, wenn man den Sandarak unzerkleinert mit Benzol übergießt und ruhig stehen läßt. Beim Schütteln oder, wenn man Sandarakpulver anwendet, überziehen sich die Teilchen rasch mit einer schleimigen undurchlässigen Schicht, die den Zutritt des Lösungsmittels hemmt.

Verf. kann also die Angaben von K. Dieterich bestätigen, der bis über 40 % lösliche Anteile fand (Verf. fand gelegentlich bis zu 70 %). Die immer noch oft zu findende Angabe, daß Sandarak in Benzol fast unlöslich sei, ist also unzutreffend.

Nach Tschirch und Wolff[165]) löst sich Sandarak in 3 Teilen Benzol, bei weiterem Zusatz fällt aber wieder viel Harz aus, jedoch nicht, wenn etwas verdünnte Essig- oder Salzsäure zugegeben ist.

Die Dichte schwankt etwa zwischen 1,05 und 1,09 und liegt meistens nahe bei 1,07[166]). Frische Bruchflächen sind schwach muschelig und glasglänzend. Beim Kauen zerfällt Sandarak zu einem nicht an den Zähnen haftenden Pulver. Er weist einen bitteren Geschmack und einen schwachen aromatischen, etwa an Kopale erinnernden Geruch auf.

Der südaustralische von Callitris Preissii stammende Sandarak (kaum mehr im Handel vorkommend) bildet gröbere Körner als der afrikanische und hat einen stärkeren Geruch, ist ihm aber sonst ähnlich[167]).

Chemische Zusammensetzung. Die chemische Zusammensetzung des Sandaraks bedarf noch der Klärung. Die Untersuchung von Tschirch und Wolff (a. a. O.) ergab folgendes:

Aus der ätherischen Lösung gingen 2,3 % in Ammonkarbonatlösung über. Durch Bleisalze oder festes Kali konnte die Verbindung gefällt werden. Diese, als Sandarizinsäure bezeichnet, war amorph und schmolz unter Zer-

---

165) Tschirch und Wolff. Arch. Pharm. 1906, 684.

166) An vierzehn Handelsprodukten vom Verf. bestimmt. Die Angaben stimmen mit denen von Brisson (Fortsetzung v. Gmelins Handbuch 4, 2, S. 1881) und Pfaff (ebenda) überein. Die betr. Angaben sind 1,09 bezw. 1,05.

167) Maiden, Pharm. J. and Transact. T. 22, 362.

setzung bei 186—188°, nachdem sie bei etwa 175° rötlich geworden war. Die S.Z. und V.Z. war 162, bezw. 173—176, die Formel nach der Elementaranalyse $C_{22}H_{34}O_2$.

Aus der mit Ammonkarbonat behandelten ätherischen Lösung gingen in Sodalösung dann zwei weitere Harzsäuren über. Die eine, Sandarazinolsäure, war aus alkoholischer Lösung mit alkoholischer Bleiazetatlösung fällbar, unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther. Der Schmelzpunkt war unscharf, bei 265—275° trat Zersetzung ein. Die S.Z. war 159—161, die V.Z. 164, nach 2stündiger Verseifung 170, nach 3 Stunden 172. Bei heißer Verseifung trat Rotfärbung der Lösung ein. Die Formel geben die Autoren zu $C_{24}H_{36}O_3$ an.

Von der Sandarazinolsäure ließ sich eine zweite Säure, die Sandarakopimarsäure genannt wurde, durch die Löslichkeit ihres Bleisalzes in Alkohol trennen. Diese wurde kristallisiert erhalten, Schmelzpunkt 170°. S.Z. 187, V.Z. 194, J.Z. 139. Das Natriumsalz ist sehr kristallisationsfähig, es kristallisierte bei dem Ausschütteln mit Sodalösung bisweilen spontan aus. Da die Formel nach der Verbrennungsanalyse auf $C_{20}H_{30}O_2$ stimmen kann, sowie auch auf Grund des sonstigen Verhaltens nehmen Tschirch und Wolff Identität mit der i-Pimarsäure von Henry an.

In den letzten Sodaausschüttelungen war beim Einengen eine kristallisierende Natriumverbindung ausgefallen (Schmp. 83—85°), die geschmacklos war und Fehlingsche Lösung nicht reduzierte. Beim Aufbewahren im Exsikkator nahm diese Verbindung einen formaldehydähnlichen Geruch und einen bitteren Geschmack an. Sie reduzierte dann Fehlingsche Lösung und Silbernitratlösung. Wurde sie in Natronlauge gelöst, so kristallisierte bei weiterem Laugenzusatz wieder die ursprüngliche Verbindung aus. Beim Fällen der freien Säure aus der Mutterlauge ging ein Bitterstoff in Lösung, der dem ursprünglich im Sandarak vorhandenen Stoff glich. Hier glaubt Tschirch, zum ersten Mal den früher von ihm angenommenen Zusammenhang zwischen Harzen und Bitterstoffen demonstriert zu haben.

Die von den Harzsäuren befreite ätherische Lösung enthielt noch 3,3 % eines indifferenten „Resens", das in Benzol, Aether, Azeton und Alkohol löslich, im Petroläther unlöslich war und bei 57° schmolz, sowie 1,3 % eines ätherischen Oeles, das hauptsächlich zwischen 152—159° destillierte.

Kennzahlen und Untersuchung.

Die Angaben über Säure- und Verseifungszahlen gehen ziemlich weit auseinander. K. Dieterich führt

dies teils auf das verschiedene Alter der untersuchten Proben zurück, teils auf die Ungenauigkeit der direkten Bestimmung der Säurezahl, die schwankende und oft zu niedrige Werte ergäbe. Er empfiehlt die indirekte Bestimmung der Säurezahl in folgender Weise:

1 g Sandarak wird mit 20 ccm alkoholischer Kalilauge und 50 ccm Benzin vom spez. Gew. 0,700 übergossen. Nach 24stündigem Stehen wird zurücktitriert.

Dieterich fand die S.Z. ind. zu 130—160, die S.Z. d. zu 90—110. Verfasser hat einen so großen Unterschied zwischen direkter und indirekter Bestimmung nicht finden können; namentlich besteht dann eine sehr gute Uebereinstimmung, wenn man nicht zu wenig Alkohol anwendet. Bei 18 Sandarakproben sicher echter Beschaffenheit war die Säurezahl 11 mal zwischen 130 und 140, 4 mal 140—150, 2 mal 150—160 und einmal 166. Die Verseifungszahl lag zwischen 155 und 170 in 14 Fällen, bei den übrigen zwischen 170 und 180.

Eine Säurezahl über 160 läßt den Sandarak als verdächtig erscheinen, doch soll man nicht auf diese Abweichung allein hin verurteilen. Die Differenzzahl liegt gewöhnlich zwischen 20 und 35 doch kommen auch Werte bis zu 55 vor.

Australischer Sandarak scheint nach Untersuchungen von K. Dieterich ungefähr die gleichen (indirekten) Säurezahlen zu haben, wie der afrikanische, eher etwas geringe. Er fand bei Sekundaware 144,6, bei electa ca. 130.

Kleinasiatischer Sandarak hat höhere Säurezahlen, nach Dieterich um 179. Verf. fand bei zwei Proben kleinasiatischen Sandaraks folgende Zahlen:

	Probe 1	Probe 2
S.Z.d.	173,5	147,8
S.Z. ind.	183,2	159,5
V.Z. heiß	187,6	162,2
D.Z. (V.Z.h. — S Z.d.)	14,1	14,4

Als Verfälschungsmittel sollen Dammar und Kolophonium vorkommen. Dammar würde bei einigermaßen erheblichem Verschnitt die Säurezahl und die V.Z. herabsetzen. Bei Kolophonium ist dies durchaus nicht immer der Fall, da es Kolophoniumsorten gibt, deren Säurezahlen in gleicher Höhe liegen wie die höheren Säurezahlen des Sandarak. Dagegen kann Kolophonium durch die Storch-Morawski-Reaktion festgestellt werden, die man aber nach Erfahrungen des Verfassers nicht mit dem Sandarak selbst, sondern mit dem Petrolätherextrakt anstellen soll. Zwar gibt der Petrolätherextrakt bei der Storch-Morawski-Reaktion auch eine Färbung, doch ist diese entweder nur sehr

schwach gelbrot oder weinrot (dann stärker) und ist bei einiger Uebung meistens sehr deutlich von der blauvioletten des Kolophoniums zu unterscheiden.

Vor allem ist aber die Gegenwart von Kolophonium durch den positiven Ausfall der Ammoniakprobe (s. S. 85) an dem Petrolätherextrakt festzustellen. Bei reinem Sandarak setzt sich das Ammonsalz am Boden als dickflüssige Masse ab, während bei Gegenwart von Kolophonium die Bildung des charakteristischen gallertigen Ammonsalzes auf Zusatz von Ammoniak zum Petrolätherextrakt erfolgt; bei einigermaßen reichlichen Verschnitt erstarrt die Lösung. Zur größten Sicherung kann man das Ammonsalz absaugen und dann mit Eisessig erhitzen, aus dem nach einigem Stehen sich Abietinsäure abscheidet, die man nach mehrfachem Umkristallisieren aus Essigäther durch die Kristallform und die Säurezahl charakterisieren kann.

Auch die Menge des Petrolätherextraktes gibt ein gewisses Maß für einen (qualitativ erwiesenen) Kolophoniumgehalt. Reine Sandaraksorten geben nach Hirschsohn Extrakte von 7—8 %. Verfasser hat bei den 18 oben erwähnten Proben allerdings mehrmals höhere Werte, bis zu 15 %, in letzter Zeit sogar Werte von über 20 %, gefunden. Man wird sich bei einem etwas höheren Wert des Petrolätherextraktes also nicht allzu sicher auf diesen Umstand allein bei einer Beurteilung stützen können, da es nicht ausgeschlossen ist, daß gelegentlich auch noch höhere Mengen an petrolätherlöslichen Stoffen zugegen sein können. Ausschlaggebend wird die Beschaffenheit des Extraktes sein (Storch-Morawski- und Ammoniakprobe).

Bei einem Verschnitt mit Dammar wird die Erniedrigung der S.Z. und V.Z. charakteristischer sein als die Erhöhung durch Kolophonium. Außerdem wird hier die Bestimmung des Unverseifbaren maßgebend sein, da nach Versuchen des Verfassers diese Stoffe bei den mehrfach erwähnten 18 Proben nicht über 8% hinausgingen. Da bei Dammar mit durchschnittlich 60% an unverseifbaren Stoffen zu rechnen ist, wird man den Dammargehalt, bei einem Gehalt eines Sandaraks an Unverseifbarem = p %, zu etwa $2 \times (p - 10)$ % schätzen können.

Die Bestimmung des Unverseifbaren nimmt man am besten folgendermaßen vor:

5 g Sandarak werden eine halbe Stunde lang mit 25 ccm alkoholischer Normalkalilauge am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung versetzt man mit 60 ccm Wasser und äthert ohne Rücksicht auf ausfallende Anteile mehrmals aus, indem man bei einer emulgierten Trennungszone die Emulsion bei der wässrig-alkoholischen Schicht läßt. Gewöhnlich genügt dann einmaliges Ausäthern mit je 50 ccm Aether. Die gesammelten Aetherauszüge wäscht man dreimal mit dreiprozentiger Kalilauge (in 30prozentigem Alkohol gelöstes Kaliumhydroxyd). Dann

wäscht man noch zweimal mit Wasser nach, trocknet den Aether mit kalziniertem Glaubersalz und dampft den Aether ab. Man trocknet am besten bei 100° im Vakuum, zu welchem Zweck man die getrocknete ätherische Lösung gleich in einem gewogenen Rundkolben abdampft, den man dann an das Vakuum anschließt.

Kleinasiatischer Sandarak (nicht im Handel) hat nach meinen beiden Proben einen höheren Gehalt an petrolätherunlöslichen Stoffen als afrikanischer. Die oben erwähnten beiden Arten hatten 18,4 bezw. 21,2% petrolätherlösliche Stoffe, die eine schwache gelbrote Färbung bei der Storch-Morawski-Reaktion gaben. Die Färbung ging dabei bald in ein etwas stärkeres reines Rot über.

Es seien noch die Angaben von Maiden[168]) über einige australische Sandaraksorten angeführt:

Callitris cupressiformis Vent. In allen englisch-australischen Kolonien mit Ausnahme von Westaustralien verbreitet, daher auch am bekanntesten. Das Harz ist wasserhell, durchscheinend und klar, bei längerer Aufbewahrung schwach gefärbt, ohne an Glanz zu verlieren.

Callitris calcarata R. Br. stammt aus Nord-Viktoria und Zentral-Queensland. Das Harz ist blaßgelb, außen stark mehlig bestäubt; Wasser nimmt nichts davon auf, Alkohol löst es fast ganz bis auf einen geringen weißlichen Rückstand. Petroläther löst 5% eines völlig farblosen, durchsichtigen Harzes. Ein zweites sehr schönes Muster von blaßgelber Farbe und ausgezeichnetem Geruche war in Alkohol unter Hinterlassung eines 1,3% betragenden Rückstandes löslich zu einer schwach gelblichen, völlig klaren Flüssigkeit. Petroläther nahm 22,1% davon auf. Eine dritte Probe war von durchaus abweichendem Charakter. Sie hatte die Konsistenz und allgemeine Beschaffenheit des Manila-Elemi, unterschied sich jedoch von diesem durch fleischrote Färbung und reinen Terpentingeruch. Diese Sorte war um so bemerkenswerter, als dieselben Bäume auch Sandarak von gewöhnlicher Farbe austreten ließen.

Callitris columellaris F. v. M. in New-South-Wales und Queensland. Das Harz ist ziemlich hell, Alkohol löst 95,4% zu einer blaßgelben, Petroläther 35,8% zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Die hohe Löslichkeit in Petroläther im Gegensatz zu allen anderen Sandaraksorten ist besonders bemerkenswert.

Callitris verrucosa R. Br. im Bot. Garten Sydney. Das Harz ist sehr dunkel, in Alkohol ist 97,5%, in Petroläther 22,8% löslich. Ueber die gleiche Sorte hatte bereits früher Morel[169]) berichtet. Sie bestand aus hellgelblichen Tränen, die dicker und länger als die des gewöhn-

[168]) Maiden, Apoth.-Ztg. 1890, 49; 1896, 896.
[169]) Morel, nach K. Dieterich, „Analyse der Harze" (Berlin 1900).

lichen Sandarak waren, oberflächlich weiß bestäubt. Geruch angenehm balsamisch, Geschmack bitter aromatisch.

Im Anschluß an die Arbeit von Maiden[170]) teilt Clark[171]) mit, daß der Mogador-, also der afrikanische Sandarak, besser und reiner sei als der australische. Hierauf mag wohl auch zurückzuführen sein, daß sich der australische Sandarak nicht eingeführt hat.

Handelssorten. Sandarak wird als „naturell" und „elegiert" gehandelt, ferner als „Staubware", die etwa nur ein Viertel bis ein Fünftel der gewöhnlichen (naturellen) Ware kostet. Verpackt wird Sandarak gewöhnlich in Fässern zu je etwa 130 kg oder auch in Säcken zu je ca. 100 kg.

Verwendung. Sandarak wird zur Herstellung von Lacken, besonders von Retouschierlacken in der Photographie verwendet. Sandarak trocknet nämlich glatt, aber etwas rauh auf, wenn man ihn in benzolhaltigen Lösungsmittelgemischen löst. Durch Regulierung des Benzolgehalts kann man jeden beliebigen Grad von Rauhheit erzielen, so daß der Aufstrich dann leicht Farbe oder Bleistiftstriche aufnimmt. In geeigneten Lösungsmitteln gelöst kann man aber auch hochglänzend und hart trocknende Lacke erzielen, namentlich in Verbindung mit anderen spritlöslichen Harzen, wie weichem Manilakopal. Papierlacke, Vergolderfirnis, Glas- und Porzellankitte sind andere Verwendungsgebiete; weiter wird er zur Herstellung von Räucherwaren und Radierpulvern, sowie zu provisorischen Zahnfüllungen (Brit. Pharmak.) benutzt.

Im Mittelalter wurde er als Bilderfirnis und als Medizinaldroge verwendet. Sein früherer Name „Vernix" ist Ursprung des Wortes „Firnis". Im Altertum war Sandarak bereits bekannt, wenn auch das Wort „Sandarak" etwas ganz anderes bezeichnete (z. B. bei Aristoteles: Realgar). Bei den Arabern wurde er innerlich gegen Diarrhöe, bei den Chinesen als Stimulans und Sedativum benutzt.

c) Araucariaceae.

1. Kaurikopal.

Die Stammpflanze des Kaurikopals ist Dammara australis, die in Neuseeland heimisch ist und Dammara ovata, deren Ausbeutung besonders in Neukaledonien betrieben wird.

---

[170]) Maiden, Pharm. Journ. and Transact. T. 22, 362; und Am. Pharm. Journ. 1895.

[171]) Clark, nach K. Dieterich, „Analysen der Harze" (Berlin 1900).

Das Vorkommen der Dammara australis ist auf die Nordinsel beschränkt, doch kommt sie auch dort nicht überall vor und geht nicht mehr über den 38. Grad südlicher Breite hinaus. In den Distrikten zwischen dem 38. und 39. Grad, wo der Baum jetzt völlig ausgestorben ist, werden aber fossile Kaurikopale gegraben.

Die Kaurifichte (Dammara australis), ist ein mächtiger Baum, der eine Höhe von mehr als 50 m erreicht und einen Umfang von 12—15 m hat. Der Baum ist sehr harzreich, Zweige und Aeste starren von weißlichen Harztropfen, die sich allmählich ablösen und sich am Fuß der Bäume zu großen Klumpen vereinigen.

Man unterscheidet drei Arten von Kaurikopal: den fossilen, den sog. Buschkopal und den Baumkopal.

Der letztere wird von den lebenden Bäumen gewonnen, die durch Anschneiden der Rinde zu vermehrtem Harzfluß angeregt werden. Das Anschneiden von Kaurifichten ist aber von der australischen Regierung früher verboten worden und erst seit wenig mehr als zwei Jahrzehnten wieder gestattet. Nach Langguth kann die Anzapfung nur etwa drei Jahre lang durchgeführt werden, da sich die Qualität des Harzes von Jahr zu Jahr verschlechtert.

Als Buschkopal wird der Kopal bezeichnet, der in den Gebieten gefunden wird, in denen die Kaurifichte noch heute vorkommt. Er liegt teils zwischen den Wurzeln und Wurzelstöcken, teils in den oberen Erdschichten.

Der fossile und wertvollste Kaurikopal wird, wie bereits erwähnt, in Gegenden gegraben, wo die Stammpflanze längst ausgestorben ist.

Die Verhältnisse in der Kopalgräberei sind durch Parlamentsakte geregelt, die auf Untersuchungen hin beschlossen wurden, welche eine Kommission im Jahre 1898 an Ort und Stelle angestellt hatte. Die Kopalgräber müssen Erlaubnisscheine haben, ebenso wie die Händler. Das Land ist in bestimmte Distrikte eingeteilt, die von Aufsehern bewacht werden.

Aller gegrabene Kopal kommt zunächst nach Auckland, wo er „geschabt" wird (s. bei Sansibarkopal). Die Sortierung, die ebenda vorgenommen wird, lieferte früher oft mehr als 50 verschiedene Sorten, während jetzt nach Langguth nur zehn Qualitäten geschaffen werden. Dies ist für die Praxis völlig ausreichend. (Von den Importeuren werden allerdings oft die Lieferungen noch weiter sortiert.)

Das Ausgraben des fossilen oder vielmehr halbfossilen Kaurikopals gestaltet sich recht mühsam. Im Anfang war dies nicht der Fall, da man nur den wenig von Erde bedeckten Kopal, der oft schon beim Pflügen zutage trat,

zu sammeln brauchte. So wurde auch die erste größere Sendung von 300 t gewonnen, die im Jahre 1845 nach Europa (London) auf den Markt kam. Uebrigens erkannte man den Wert des Harzes nicht, so daß diese Sendung lange unverkäuflich blieb und später von einem Amerikaner angekauft wurde. Je mehr man aber den Kaurikopal schätzen lernte und infolgedessen seine Produktion gesteigert wurde, desto tiefer mußte man graben. Heute werden auch sumpfige Gegenden ausgebeutet. Die Kopalgräber stehen dann im Wasser und schöpfen den sumpfigen und schlammigen Grund mittels Eimern in größere Kästen oder Wannen, deren Boden siebartig durchlöchert ist. Das schlammige Wasser läuft ab, so daß die Graber im Rückstand dann die Kopalstücke auflesen können. Ob überhaupt ein Gelände sich zur Kopalgewinnung eignet, ermitteln die Kopalgräber mittels einer mehrere Meter langen Stange,die sie in den Boden stoßen. An der Art des Widerstandes erkennen die geübten Leute, ob sich Kopal finden läßt und ob sich die mühevolle Arbeit lohnen wird. Viel Verdienst wirft die Sammelarbeit nicht ab und das mit dem Sammeln notwendig verknüpfte Nomadenleben erfordert äußerst bedürfnislose Leute. Anfangs waren es Maoris; vor dem Kriege sollen viel Leute aus Istrien und Dalmatien als Kopalgräber tätig gewesen sein.

Wenn auch jetzt noch etwa 3 000 t Kaurikopal jährlich gewonnen werden, so wird doch in wenigen Jahrzehnten eine so große Erschöpfung des Bodens eingetreten sein, daß man ganz auf die Gewinnung des rezenten Kopals angewiesen sein wird, der auch heute schon in großem Umfange gewonnen wird. Zur Gewinnung des rezenten Kaurikopals werden die hohen Bäume von einem Mann erklommen, bis er auf einen starken Ast gelangt. Die Aeste setzen erst in sehr großer Höhe (20 m etwa) an. Von dem Ast werden Stricke herabgelassen, an denen die Arbeiter nachklettern und eine Sitzplatte anknüpfen. Dann werden mit dem Beil wagerechte, mit Unterbrechungen um den ganzen Stamm reichende Einschnitte von je etwa 50 cm Länge und in Abständen von 2 m übereinander angebracht. Das Harz quillt sofort heraus. Wenn es einigermaßen erhärtet ist, so nimmt man es ab und trocknet es weiter durch Ausbreiten an der Sonne oder auch durch Erhitzen über Feuer. F. Fritz,[172]) von dem diese Angaben stammen, führt an, daß man dabei oft so nachlässig vorgeht, daß man selbst beim Eintreffen in Europa oft noch „unreife“ Ware antrifft, die sich noch mit der Hand zusammendrücken und formen läßt.

---

[172]) F. Fritz, Farben-Ztg. Jg. 31 (1925), Heft 3 und 4.

Eigenschaften. Der ungeschabte Kaurikopal hat bei allen Sorten eine dicke, oft fingerdicke Verwitterungskruste. Der von dieser Kruste befreite „geschabte" Kaurikopal zeigt oft gestreifte und wolkig fleckige Stellen. Die Farbe ist hellgelb bis mäßig braun in allen Schattierungen. Der Bruch ist muschelig und fettglänzend. Beim Reiben ist ein ziemlich starker charakteristischer balsamischer Geruch wahrnehmbar. Das Pulver haftet beim Kauen an den Zähnen.

Ueber spezifisches Gewicht und Schmelzpunkt von Kaurikopalen siehe S. 182. In Amylalkohol und Amylazetat ist Kaurikopal völlig oder fast völlig löslich. In Aethylalkohol ist er meistens zu 50—70% löslich, weichere Sorten auch völlig. In den übrigen Lösungsmitteln ist Kaurikopal nur teilweise löslich (siehe Tabelle S. 356). In Gemischen von Lösungsmitteln, wie z. B. in Aether-Alkohol, ist die Löslichkeit vielfach besser als in den einzelnen Komponenten. In 80prozentiger Chloralhydratlösung ist Kaurikopal oft völlig, harte Sorten auch nur zum Teil löslich.

Eine gute Beschreibung verschiedener Kaurikopal-Sorten sowie ihres mikroskopischen Bildes hat E. Stock[178]) gegeben, dessen Angaben hier Platz finden sollen:

I. Hart, elekt., glas., Kaurikopal:

Gelbe bis rötlichgelbe unregelmäßige Stücke, durchscheinend, durchsichtig bis undurchsichtig. Die durchscheinenden Stücke sind meist wolkig. An einem Stück fanden sich oft die verschiedensten Färbungen. Die Verwitterungskruste war durch Schaben entfernt und nur noch stellenweise schwach zu erkennen. Bruch glasglänzend, flach.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe hellgelb. Das Bild gleicht einer wild zerklüfteten Gebirgslandschaft, deren Höhen mit teils hellvioletten, teils weißen Kristallkörnern bedeckt sind. Bohrlochartige oder kraterförmige Vertiefungen fehlen gänzlich. Schmutz- und Pflanzenteile sind reichlich vorhanden.

II. Hart. blond. elektr., Kaurikopal:

Größe unregelmäßige, vollständig undurchsichtige Stücke, die alle Färbungen haben, jedoch vorwiegend grauweiß-gelbrötlich sind. Teilweise sind auch durchscheinende Stücke vertreten. Bruchflächen glänzend muschelig bis stellenweise flach. Eine Verwitterungsschicht ist an allen Stücken deutlich vorhanden; diese hat durchweg gelbrote Färbung und ist teilweise durch Schaben entfernt.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe goldgelb. Es ist dasselbe mikroskopische Bild sichtbar, wie bei der vorher beschriebenen Sorte.

III. Hart, braun, Kaurikopal I:

Große und kleine unregelmäßige Stücke von gelbroter bis brauner Farbe, vollständig undurchsichtig. Bruch: glänzend, muschelig bis flach. Deutliche, teilweise durch Schaben entfernte Verwitterungsschicht. Er gleicht im allgemeinen dem vorher beschriebenen Kopal, ist nur bedeutend dunkler.

---

[178]) E. Stock, Farben-Ztg. 1925, Jg. 30, S. 2544

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe gelblich, hellbraun oder braun. Auch hier ist das typische Kopalbild vorhanden, mit feinen Kristallen bedeckte Erhöhungen ziehen sich in reicher Abwechslung über die ganze Bildfläche.

IV. Hart, braun, Kaurikopal II.

Makroskopischer Befund: Kleinere ungleichmäßige Stücke von brauner Farbe. Der Kopal besteht meist aus sog. „Schaumstücken". Beim Brechen zerbröckelt der Kopal in kleinere Körner. Die Verwitterungsschicht ist sehr stark.

Mikroskopischer Befund: Bei meist brauner oder braungelber Grundfarbe bietet sich dasselbe Bild wie bei der vorhergehenden Kopalsorte.

V. Hart, hellbraun, Kaurikopal.

Makroskopischer Befund: Verschiedene hellgelbe bis braune Stücke von Faust- bis Erbsengröße mit vielen „Schaumstücken". Bruch teilweise flach glasglänzend bis muschelig; teilweise zerbrechen die Stücke zu kleinen Körnern.

Mikroskopischer Befund: Bei farbloser bis gelber oder bräunlicher Grundfarbe sieht man zerstreut die verschiedenartigst gefärbten Kristallkörner. Auch hier fehlen die bohrlochartigen Vertiefungen vollständig. Winzige Insektchen, sowie Schmutz- und Pflanzenteile sind reichlich eingebettet. Das Bild gleicht sonst vollständig dem bei Kaurikopalen üblichen.

VI. Hart, braun, Kaurikopal, 3/4 geschabt.

Makroskopischer Befund: Verschiedenartige ei- bis erbsengroße, größtenteils braune Stücke. Bruch teils flach glasglänzend, teils muschelig matt. Verwitterungsschicht gering.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe bräunlich. Bei reichlichen Schmutzeinschlüssen sieht man deutlich das bisher bei den Kaurikopalen beobachtete Bild, gebirgsartige Höhen, deren Kämme von Kristallkörnchen gekrönt sind.

VII. Kaurikopal Ia, hell.

Makroskopischer Befund: Weiße, gelbe bis rötlichgelbe unregelmäßige Stücke, durchscheinend bis undurchsichtig. Samtliche Stücke sind wolkig. An den Stücken sind die verschiedensten Färbungen vereint. Die Verwitterungskruste ist durch Schaben bis auf geringe Stellen entfernt. Der Bruch ist glasglänzend, muschelig bis flach.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe gelblich oder farblos. Auch hier glaubt man eine bergige Gegend zu sehen, deren Höhen und Ausläufer Kristallkörner von hellvioletter oder weißer Farbe tragen. Irgendwelche Vertiefungen sind nicht wahrnehmbar. Schmutz- und Pflanzenteile sind häufig.

VIII. Kaurikopal, dall.

Makroskopischer Befund: Unregelmäßige hellgelbe bis hellbräunliche Stücke, durchsichtig bis durchscheinend. Die Stücke, die glasglänzenden flachen Bruch haben, sind durchweg wolkig. Es ist die schönste Sorte Kaurikopal.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos bis bräunlichgelb. Das Bild gleicht einem wildzerklüfteten Gebirge, dessen Höhen mit hellvioletten oder weißen Kristallkörnchen bedeckt sind. Krater- oder bohrlochartige Vertiefungen sind nicht vorhanden.

IX. Kauribuschkopal.

Makroskopischer Befund: Verschiedenartige tropfsteinförmige, knollige oder flache Stücke von weißer, hellgelber, rötlichgelber oder bräunlicher Farbe und glasglänzendem flachen oder muscheligen Bruch.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe hellgelblich. In die Bidfläche verteilt, befinden sich braune, weiße oder hellviolette Kristallkörnchen. Ueber das ganze Stück ziehen sich feine Linien hin, die sich in 4-, 6- oder 8eckigen Formen netzartig vereinen.

Chemische Zusammensetzung. Tschirch und Niederstadt[174]) fanden nach Tschirchs üblicher Untersuchungsmethode folgende Bestandteile bei einem Buschkopal:

a) In Ammonkarbonatlösung löslich:
Kaurinsäure (1,5%), kristallisierend. Schmp. 192°, optisch aktiv: $[\alpha]D = + 51,6°$. Angebliche Formel: $C_{19}H_{15}COOH$. S.Z. und V.Z. 300—305.

b) In Sodalösung löslich:
α- und β-Kaurolsäure amorph. Schmp. 81—83°, bzw. 85—87° (unscharf). Angebliche Formel: $C_{11}H_{19}COOH$, charakterisiert durch Fällbarkeit mit alkoholischer Bleiazetatlösung aus alkoholischer Lösung. S.Z. und V.Z. 280—285. Menge: zusammen etwa 50% des Harzes.

c) In Kalilauge löslich:
α- und β-Kaurinolsäure, amorph. Schmp. 128 bis 130°, bzw. 86—89°. $C_{16}H_{33}COOH$ bzw. $C_{11}H_{23}COOH$. Menge: zusammen etwa 20%.

Weiter wurde ein ätherisches Oel gefunden (12,5%) von angenehmem, an Melisse oder Zitrone erinnernden Geruch. Es siedete zwischen 150 und 160°, hatte $d_{15} = 0,835$. Beim Stehen schieden sich Kristalle vom Schmp. 168° aus.

In gleicher Menge wurde ein indifferenter Harzkörper (Kauroresen) gefunden und 0,5—1% Bitterstoff.

Kennzahlen: Die nicht unerheblich schwankenden Säure- und Verseifungszahlen siehe Tabelle S. 359. Der von Tschirch und Niederstadt untersuchte Buschkauri hatte S.Z. 104—106, V.Z. 112—118.

Verfasser fand bei zahlreichen Kaurikopalen folgende Grenzwerte:

S.Z. 50—115, meistens 65—75.
V.Z. 77—120, meistens 75—85.

Die höheren Werte waren am häufigsten, aber nicht ausschließlich bei rezenten Kopalen.

Die Differenzzahlen lagen zwischen 6 und 30, meistens zwischen 10 und 15.

Worstall[175]) hat eine Reihe von Kopalen untersucht, die er als Durchschnittsproben von Schiffsladungen genau definierter Sendungen entnahm.

---

[174]) Tschirch und Niederstadt, Arch. Pharm. 1901, 166.
[175]) Worstall, J. Am. Chem. Soc. 25, 860.

Bei der Säurezahl wandte er die indirekte Methode Dieterichs an, die er in folgender Weise ausführte:

1 g des fein gepulverten Harzes wird in einer Glasstöpselflasche mit einem Gemisch von 15 ccm Benzol, 5 ccm Alkohol und 15 ccm alkoholischer n/5-Kalilauge übergossen, gut verschlossen und 18 Stunden stehen gelassen. Dann wird nach Zugabe von 25 ccm Alkohol mit n/5-Schwefelsäure zurücktitriert.

Worstall hat auch die Jodzahl bestimmt, von der er im Gegensatz zu Dieterich behauptet, daß sie zur Untersuchung von Harzen geeignet sei und bei dem Kaurikopal eine Entscheidung über Kolophoniumgehalt (der kaum vorkommen dürfte [W.]) zulasse. Er hat bei Kauri einen Zusammenhang zwischen Säurezahl und Jodzahl gefunden, indem die höchste Jodzahl (170) bei der kleinsten Säurezahl (74) und die geringste (74) bei der höchsten Säurezahl (142) zu finden war. Die Summe von Säure- und Jodzahl war bei 43 untersuchten Proben sehr konstant, nämlich 205 bis 245, im Mittel 228.

Worstall bestätigt die Sauerstoffaufnahmefähigkeit der Kopale, da er bei fein gepulvertem Kaurikopal nach viermonatigem Liegen eine Erhöhung der Säurezahl bei Verminderung der Jodzahl fand. Bei Gegenwart von Alkali gehe die Oxydation sehr rasch von statten, so daß bei „offener" Verseifung zu hohe Säurezahlen gefunden werden. Ester enthält Kaurikopal nicht, da S.Z. und V.Z.h. nicht differieren[176]). Die Säurezahlen waren übrigens auch von der Stückgröße abhängig. Mit abnehmender Stückgröße stieg die Säurezahl, offenbar, weil die Oxydation wegen der vergrößerten Oberfläche schon weiter fortgeschritten war.

Beim Kongo- und Angolakopal wurde bei der Oxydation an der Luft die Jodzahl geringer, aber die Säurezahl nicht erhöht.

Wolff[177]) hat eine Reihe von authentischen Proben von Kauristaub untersucht. Zunächst wurde die Löslichkeit bestimmt:

5 g Staub werden mit 50 ccm Amylalkohol am Rückflußkühler gekocht, bis beim Umschwenken keine Harzteilchen mehr erkennbar sind, dann auf gewogenem Filter abgesaugt und zweimal mit je 10 ccm Amylalkohol und dann mit etwas Benzol gewaschen. Trocknen des Rückstandes bei Wasserbadtemperatur im Vakuum und einstündiges Liegenlassen an der Luft vor dem Wägen.

Ferner wurden Säure-, Verseifungs- und Jodzahl nach Wijs bestimmt.

Die erhaltenen Zahlen waren:

[176]) Verf. möchte hierzu bemerken, daß zwar Kaurikopal keine Ester enthält, aber der Nachweis über die indirekt bestimmte Säurezahl kein einwandfreier ist. Bei 18stündigem Stehen, wie Worstall es anwendet, würden wohl auch Ester verseift werden.

[177]) H. Wolff, Farben-Ztg. 1926 (31) 2609.

Nr.	Unlösliches	Lösliches	S.Z. der Probe	S.Z. ber. auf Lösliches	V.Z. der Probe	V.Z. ber. auf Lösliches	J.Z. der Probe	J.Z. ber. auf Lösliches
1	55,4	44,6	39,3	88	133	298	28,5	64
2	31,5	68,5	78	114	151,5	221	85	124
3	40,5	59,5	54,2	91	153	257	60,5	101
4	48,0	52	46,3	89	123	233	68,2	131
5	21,0	79	93,2	118	166	210	109,7	139
6	33,5	66,5	73	109,5	177	266	63	95
7	41,6	58,4	44,3	76	129,5	222	82,4	141

Da Worstall bei Kaurikopalen eine relative Konstanz der Summe von Säurezahl (indirekt!) und Jodzahl gefunden hatte, werden die Summen von S.Z. + J.Z. und V.Z. + J.Z. angegeben. Letztere schwanken relativ wenig und lagen zwischen 345 und 363. Man wird bei 340—370 einen normalen Kauristaub voraussetzen können.

Wolff verfolgte ferner die Aenderungen der Kennzahlen und der Löslichkeit bei einem Kauristaub während eines Zeitraumes von fast zwanzig Jahren. Die Resultate sind auf Seite 128 graphisch dargestellt.

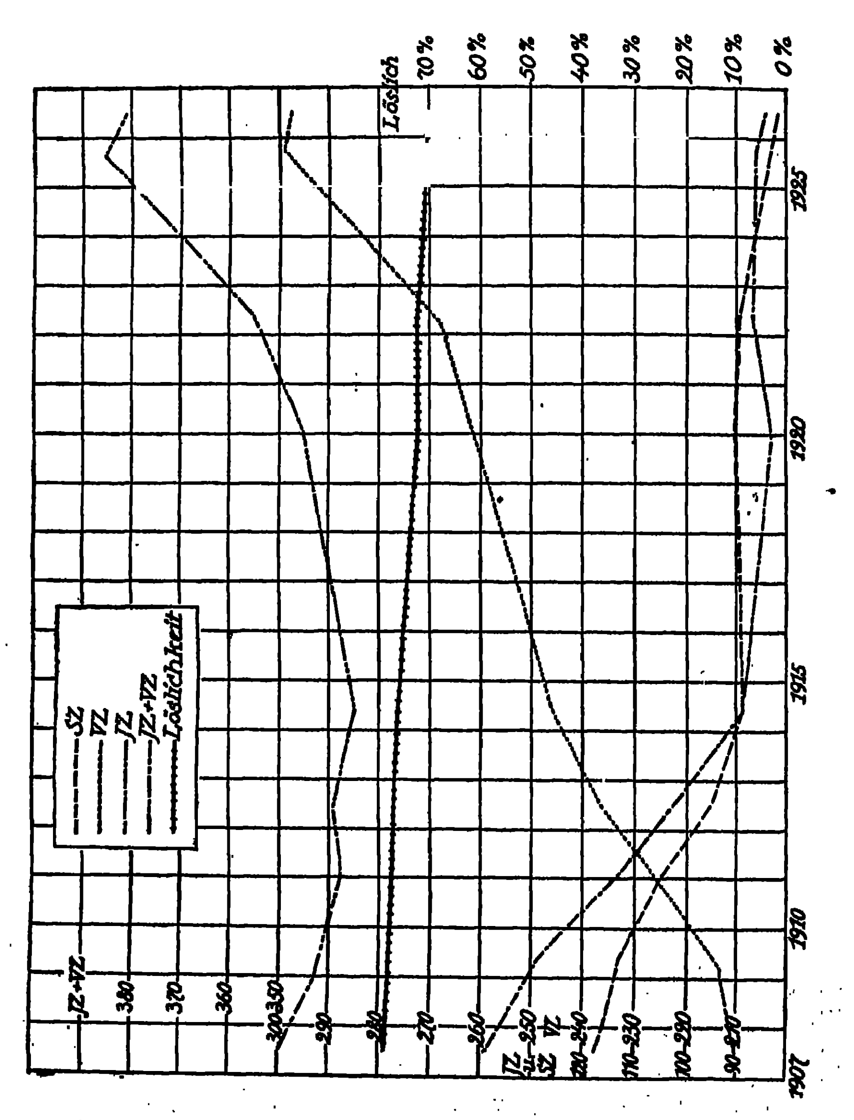
Es geht aus der Darstellung hervor, daß die Löslichkeit sich nur wenig änderte (um etwa 9%). Säure- und Jodzahl fielen anfangs (etwa dreizehn Jahre lang) sehr beträchtlich und blieben dann fast konstant, während die Verseifungszahl dauernd stieg. Anfangs änderte sich daher die Summe von V.Z. + J.Z. wenig (in den ersten dreizehn Jahren von 335 auf 350), stieg dann aber bis auf 385.

Die Asche betrug zwischen 2,4 und 4,4%, auf das Unlösliche berechnet 6,7—11,4%. Bei einem 10% wesentlich übersteigenden Aschengehalt wird man die Möglichkeit einer Beschwerung mit anorganischen Stoffen in den Bereich der Möglichkeit ziehen müssen. Bei zwei verdächtigen Proben betrug der Aschengehalt 10,2 bzw. 15,0%, auf das Unlösliche berechnet rund 29 und 47%. In dem einen Fall war Kalkstein zugesetzt worden, in dem anderen wurde Kieselgur mikroskopisch festgestellt. Es stellte sich Zumischung von altem Verpackungsmaterial heraus, das unter anderem auch Kieselgur enthielt.

Kolophonium würde sich in größeren Mengen schon durch eine hohe Säurezahl verraten. Die Storch-Morawski-Reaktion läßt im Stich, da die Färbung durch das Harz selbst schon zu stark ist. Man kann nach Wolff so vorgehen:

Etwa 1 g des gut gepulverten Kauristaubs wird mit 2—3 ccm Alkohol im Wasserbade behandelt, bis der Alkohol tief braun ist. Nach Zugabe von etwa 2 ccm Petroläther füllt man das Reagensglas fast bis zum Rande mit Wasser, schüttelt kräftig und gießt etwa 0,5 ccm der petrolätherischen Schicht nach dem Absetzen ab, gibt 3—5 ccm Essig-

säureanhydrid und einen Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu. Sollte die Färbung des Petrolätherextraktes noch zu stark sein, so gießt man die ganze Petrolätherschicht ab, dampft sie unter Zusatz von etwas Sand ein, schüttelt den Extrakt mit kaltem Petroläther, filtriert und führt mit einigen Tropfen die Storch-Morawski-Reaktion, mit dem Rest die Ammoniakprobe aus (Gelatinieren der petrolätherischen Lösung nach Schütteln mit ein bis zwei Tropfen Ammoniak).



Verwendung findet Kaurikopal in der Lackindustrie und der Linoleumfabrikation. In der Lackindustrie wird er, um ihn völlig in Oel und Verdünnungsmitteln lös-

lich zu machen, zuerst „ausgeschmolzen" (s. bei Manilakopal S. 137). Die hierbei verlaufenden Vorgänge sind noch nicht untersucht, sie sind nach begonnenen Arbeiten des Verfassers im wesentlichen aber dieselben Vorgänge wie beim Manilakopal. Doch scheinen stärkere Molekülspaltungen aufzutreten.

Die Sorten des Kaurikopals werden, wie die übrigen Kopale, durch Größe, Farbe und Reinigungsgrad gekennzeichnet. So unterscheidet man z. B. großstückige, mittelstückige, kleinstückige Ware, Splitter und Staub. Die ersten beiden sind sowohl als naturelle Ware, also mit Verwitterungsschicht bedeckt, im Handel, wie auch „geschabt", d. h. von dieser Schicht befreit. Man unterscheidet auch „ganz geschabte" Ware von „$^7/_8$ und $^3/_4$ oder $^1/_2$ geschabter" Ware, die noch mehr oder weniger deutliche Reste der Verwitterungsschicht aufweisen. Die Farbe wird als hell, mittelfarben, blond, braun, rötlich usw. gekennzeichnet. Auch wird das Aussehen nach Klarheit, milchiger, elfenbeinartiger Trübung usw. beurteilt.

Gehandelt wird der Kaurikopal meist in Säcken oder Kisten, erstere zu 50—100 kg, letztere zu 100 kg Gewicht.

Ueber Kaurikopalöl machen A. H. Gill und D. Nishida[178]) nähere Angaben: Das untersuchte Kopalöl war durch Ausschmelzen bei 330° erhalten worden, wobei die Ausbeute 10—25% des angewendeten Kaurikopals betrug. Es war dunkelgelb, viskos, in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In dünner Schicht trocknete es in fünf bis sechs Tagen hart auf. Die Kennzahlen waren:

d_{20} = 0,9667; Flammpunkt 85—86°; Viskosität bei 20° 11,8; S.Z. 69; V.Z. 83; J.Z. 114; $[\alpha]D_{20}$ = + 3° 40'; $[n]D_{25}$ = 1,5128.

Das entsäuerte Oel hatte folgende Werte: d_{20} 0,9280; $[\alpha]D_{20}$ = + 2° 46'; Viskosität bei 20° 1,7; $[n]D_{25}$ = 1,5102; J.Z. 104.

Das entsäuerte Oel trocknete ebenso, wie das rohe Oel. Nach den üblichen Methoden konnten Pinen und Limonen, aber keine Aldehyde, Ketone und Sesquiterpene nachgewiesen werden.

Andés[179]) gibt an, daß das beim Ausschmelzen gewonnene Oel des Kaurikopals in der Lackindustrie als Lösungsmittel, wie als Leinölersatz verwendet werden kann. In der Umgebung des Kauri-Kopals ist die Erde ölhaltig.

[178]) Gill und Nishida, Ind. Eng. Chem. 1923. 1276.
[179]) Andés, Neueste Erfindungen 46, 60.

Eine neuseeländische Gesellschaft hat 85—90% des vorhandenen Oeles in einer Versuchsanlage gewinnen können. Nähere Angaben fehlen[180]).

Smoelling beschreibt Kaurikopalöl als leicht bewegliche, hellgelbe, aromatische Flüssigkeit von der Dichte 0,868/15°, die sich beim Stehen an der Luft nicht verändert, mit HCl braun wird und verharzt. Nach Entfernung der verseifbaren Stoffe war die Dichte 0,863, die J.Z. 307,6. Die Destillation ergab:

bei	152—155°	21 %	
„	155—157°	38,5 %	(mit Nitrosylchlorid Kristalle gebend)
„	157—170°	24,7 %	
„	über 170°	15,8 %	(Limonenartige Stoffe enthaltend).

Die jährliche Produktion von Kaurikopal betrug 1923 noch 6502, 1925 nur noch 5069 tons (= 5,15 Millionen kg). Großbritannien und die Vereinigten Staaten bezogen vom 1. April 1924 bis 31. März 1925 2360 bzw. 2624 tons. Deutschland bezieht seinen Bedarf größtenteils über England.

2. Manilakopal.

Man unterscheidet weiche oder völlig spritlösliche und harte bzw. nicht oder weniger spritlösliche Manilakopale.

Die Herkunft des Manilakopales in botanischer Hinsicht ist noch nicht ganz sicher festgestellt. Sicher ist nur, daß die Angabe früherer Autoren falsch ist, die als Stammpflanze die Dipterocarpacee Vateria indica bezeichnet haben. Da die chemische Zusammensetzung der Dipterokarpazeenharze eine ganz andere ist, als die der Manilakopale und die Löslichkeit in Chloralhydratlösung durchaus der von Koniferenharzen, aber nicht der von Dipterokarpazeenharz entspricht, so kann man die Ansicht Wiesners als durchaus begründet ansehen, daß die Stammpflanze der Manilakopale Dammara orientalis ist[181]). Die weite Verbreitung dieses Baumes gerade in den Gebieten, aus denen die Manilakopale stammen (Sundainseln, Philippinen, Molukken) sprechen nach Wiesner für diese Abstammung, ebenso wie der große Harzreichtum dieser Bäume die bedeutenden Harzmengen erklärt, die gerade von dieser Kopalart zur Verfügung stehen. Nach Miquel[182]) vereinigt sich das aus der Dammara orientalis ausfließende Harz am Fuße der Bäume vielfach zu großen Klumpen, die durch die Flüsse dann fortgeführt und an den Ufern zu

[180]) Chem. Trade Journ. 1918, 426.
[181]) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches, 1914, S. 849.
[182]) Miquel, Flora van Nederlandsch-Indie 8, 1070 und Supplem. 1, 86.

„felsblockartigen Massen“ zusammengeschwemmt werden. Daher rührt wohl auch der malaische Name „Dammar batu“ (gleich Harz-Stein). Dieser ist nicht etwa das im Handel als Dammar bezeichnete Harz, sondern zeigt, wie die Untersuchung ergeben hat, alle Eigenschaften eines Manilakopals.

Der Manilakopal wird in den verschiedensten Größen und Farben gefunden. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, daß der weiche Kopal ein unmittelbar vom Baum gewonnenes oder mindestens ein noch sehr junges Harz ist, und daß die harten Sorten älteres ausgegrabenes Harz darstellen. Welche Größe die Harzklumpen erreichen können, zeigt u. a. ein Stück der Sammlung des pharmazeutischen Institutes von Bern, das einen Durchmesser von 20 cm und ein Gewicht von 3 kg hat.

Die Farbe des Harzes ist gelblich bis braun in allen Farbennuancen; rötliche, grünliche, ja sogar bläuliche Stücke sind schon gefunden worden.

Die Form der natürlichen Stücke ist klumpig, knollig und tropfsteinartig. Die Oberfläche ist stets matt und oft dunkler gefärbt als das Innere, ohne daß man eine eigentliche Verwitterungskruste bemerkt, wie sie die fossilen Kopale so oft aufweisen. Die einzelnen Stücke sind mitunter nicht von einheitlicher Färbung, sondern wolkig und bisweilen auch achatartig gestreift. Auch milchige Stücke finden sich, die beim Liegen an der Oberfläche dunkler werden. Nach Wiesner rührt dies daher, daß die milchige Trübung durch zahllose mikroskopisch kleine Hohlräume verursacht wird, die eine Harzlösung in ätherischem Oel enthalten. Letzteres verdunstet, das Harz sintert zusammen und erscheint dann dunkler.

Der weiche Manilakopal soll nach Angaben von W. B. Parker[188]) folgenden Bedingungen entsprechen:

Die Stücke haben folgende Bezeichnung nach Gewicht:

Sehr groß = über ½ lb (ca. 225 g); groß = ½—¼ lb (112—225 g); mittel = 4—2 ozs (55—112 g); Körnchen unter ½ ozs (14 g). Das Material soll ohne größere Schmutzmengen, frei von Fasern, Holzteilchen und dergl. sein. Nach Farbe wird unterschieden: weiß, gelb bis rötlichgelb und braun. Die Posten sind nach Farbe und Inhalt deutlich zu kennzeichnen. Die Kennzahlen sollen zwischen den folgenden Grenzen liegen:

Aschengehalt unter	0,25 %	
S.Z.	120—160	
V.Z.	140—230	
J.Z. (Hübl)	98—152	(24stündige Einwirkung)

[188]) W. B. Parker, J. Oil and Col. Chem. Ass. 1924.

Mit reinem Aethylalkohol sollen nicht weniger als 90% in Lösung gehen.

Worstall[184]) fand bei 19 Proben S.Z. ind. 146—199 J.Z. (Hübl) 148—104, Summe von S.Z. ind. + J.Z. = 305 im Mittel.

Die härteren Manilakopale zeigen die im allgemeinen Teil bereits erwähnte Lösungserscheinung, daß sie sich in hoher Konzentration vollständiger lösen als in geringer, so daß bei Zusatz von Sprit zu einer konzentrierten Lösung sich schleimige Ausscheidungen ergeben. Die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln s. Tabelle am Schluß des Buches.

Eine Reihe von Manilakopalen und mit ihm wesensverwandter oder wesensgleicher Kopale beschreibt E. Stock wie folgt:

Harter blonder Borneokopal.

Makroskopischer Befund: Faustgroße bis flache rotbraune Stücke mit starker Schmutzschicht bedeckt. Bruch flachmuschelig halbmatt. Er hat keine besondere Oberflächenform.

Mikroskopischer Befund: Farblose bis hellkaffeebraune Grundfarbe. Das Bild sieht wie der Höhenzug eines Gebirges aus. Die Tiefen sind schön bräunlich, die Höhen farblos mit hellvioletten Kämmen, über die sich feine kristallinische Linien hinziehen. Neben reichlich bohrlochähnlichen sind spaltenförmige Vertiefungen zu sehen. Schmutz- und Pflanzenteile.

Harter hellblonder Manilakopal.

Makroskopischer Befund: Gelbweiße bis gelbrote, flache oder knollenförmige Stücke, die trübe und undurchsichtig sind. Bruch flachmuschelig, teils glänzend, teils matt. Enthält viele Pflanzen- und sonstige Einschlüsse. Die Stücke sind durchweg mit einer Erdschicht bedeckt.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe gelblich, bohrlochartige und spaltenförmige Vertiefungen. Da, wo sich sogenannte Höhenzüge bilden, sind die obersten Kanten (Kämme) hellviolettfarbig. Ueber das Stück ziehen sich feine Linien, dicht mit Kristallen bedeckt.

Harter weißer Manilakopal.

Makroskopischer Befund: Meist faustgroße, helle undurchsichtige Stücke, von zusammengezogener stalaktitischer Oberfläche. Bruch flach glasglänzend.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos. Neben reichlich Schmutz- und Pflanzenteilen sieht man krater- und bohrlochartige Vertiefungen. Die feinen über das Bild verteilten Strichlinien sind mit Kriställchen dicht bedeckt. Hier und da sieht man Eindrücke, die an Farnkräuter erinnern.

Brauner Manilakopal.

Makroskopischer Befund: Stücke von Faustgröße bis Nußgröße von meist rotbrauner Farbe. An einzelnen Stücken haften Holz- und Rindenteile. Die anhaftende Schmutzschicht ist nicht sehr stark. Bruch flach glasglänzend.

[184]) Worstall, J. Am. Chem. Soc. 25, 860.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe rotbraun, hellbraun bis gelblich. Kristallkörnchen von weißer bis violetter Farbe finden sich büschelweise verteilt; kleine bohrlochartige Vertiefungen sind häufig. Das Ganze macht den Eindruck, als sähe man ein Stück Bergkristall.

Helle Manilanüsse.

Makroskopischer Befund: Kleine hellgelbe bis rötlichgelbe Stücke von verschiedenartigster runder, stalaktitischer oder flacher Gestalt mit glasglänzendem, flachen Bruch. Durchsichtig, durchscheinend bis undurchsichtig. Oberfläche größtenteils warzig zusammengezogen.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos, gelblich bis hellkaffeebraun. Selten sieht man ein bräunliches Kristallkörnchen, dagegen viele bohrlochähnliche Vertiefungen. Schmutz- und Pflanzenteile sind reichlich vertreten.

Pontianaknüsse.

Makroskopischer Befund: Hellgelbe, rötlichgelbe, rötliche bis braune, durchsichtige, durchscheinende bis undurchsichtige Stücke mit teilweiser starker Schmutzschicht; flachmuscheliger, glasglänzender Bruch. Die Stücke sind flach, stalaktitisch bis tropfsteinartig und größtenteils mit Insekten- und Pflanzenresten durchsetzt.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos, gelblich bis bräunlich. Hie und da kleine quarzartige Kristalle; neben spaltenartigen Vertiefungen ziehen sich raupenartige Zusammenziehungen hin. Auch findet man Absätze zu den „Bohrlöchern". Die Höhen der Zusammenziehungen sind dicht mit kleinen Kriställchen bedeckt, die Kämme sind violettfarbig. Schmutz- und Pflanzenteile nebst Tierresten sind häufig.

Manilakopal weich „Batjankopal".

Makroskopischer Befund: Helle, hellgelbe, dunkelgelbe bis rötlichgelbe Stücke verschiedener Gestalt meist in Größe einer Walnuß; durchsichtig, undurchsichtig oder durchscheinend. Bruch flach, glasglänzend bis stellenweise matt. Geruch und Geschmack angenehm aromatisch. Schmutz- und Pflanzenteile reichlich. Beim Kauen haftet er nur teilweise an den Zähnen.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe gelblich. Die bohrlochartigen Vertiefungen sind inmitten reichlicher Schmutzfelder eingebettet. Farblose bis hellviolette Kristallkörnchen sind auf den erhöhten Stellen in Mengen vorhanden. Rechts und links dieser Höhenzüge befinden sich feine Sprunglinien, die blattartige Gebilde zeigen.

Manilakopal weich, „Malengketkopal".

Makroskopischer Befund: Dunkelfarbige, Schmutz-, Rinden- und Holzteile in großer Menge enthaltende Stücke verschiedenartigster Farbe; farblose bis undurchsichtige Stücke sind oft zusammengebacken. Zerbricht man ein Stück, hat man nur Staub und Splitter. Geruch und Geschmack angenehm aromatisch. Beim Kauen haftet der Kopal zum größten Teil an den Zähnen.

Manilakopal weich, spritlöslich.

Makroskopischer Befund: Faust- bis hühnereigroße Stücke von stalaktitischer, tropfsteinartiger Gestalt und hellgelber bis rötlichgelber Farbe. Durchscheinend bis undurchsichtig. Bruch flachmuschelig glasglänzend. Geruch und Geschmack angenehm aromatisch. Haftet beim Kauen an den Zähnen.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe hellgelblich. Die bohrlochartigen Vertiefungen sind hie und da mit farblosen Kristallkörnchen besetzt. Ebenso sind die feinen Linien, die sich über das Stück hinziehen, mit Kristallen eingefaßt. Ueber die Fläche verteilt findet man hie und da quadratische, olivfarbige Stückchen. Schmutz- und Pflanzenteile sind häufig.

Manilakopal halbhart.

Makroskopischer Befund: Verschiedenartige hellgelbe, gelbrötliche bis dunkle Stücke, Splitter, Körner- bis Nußgröße. Schaumstücke sind auch darunter. Einzelne Stücke haben tropfsteinartige oder stalaktitische Gestalt. Bruch flachmuschelig, glasglänzend. Geruch und Geschmack angenehm aromatisch; haftet nur teilweise an den Zähnen.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos bis gelblich. Die auch hier vorhandenen bohrlochartigen Vertiefungen sind mit Kristallkörnchen eingefaßt. Schöne baum- oder wurzelartige Gebilde finden sich bedeckt mit kleinen Kristallen vor. Ueber das Bild verteilt sieht man hier und da quadratische Körnchen. Neben reichlichen Schmutz- und Pflanzenteilen sind farnkrautartige Abdrucke sichtbar.

Manilakopal halbhart „Loewoe Kopal".

Makroskopischer Befund: Meist faust- bis eigroße Stücke von hellgelber Farbe. Einzelne Stücke haben tropfsteinartige Gestalt. Die Stücke sind sämtliche trübe, undurchsichtig. Bruch flachmuschelig, glasglänzend. Geruch angenehm aromatisch.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos bis hellgelblich. Bei diesem von Celebes stammenden Kopal fehlen die Kristalleinschlüsse gänzlich. Dagegen sind die bohrlochartigen Vertiefungen auch hier vorhanden neben reichlich Schmutz- und Pflanzenteilen.

Manilakopal halbhart „Loba Kopal".

Makroskopischer Befund: Rundliche, flache, stalaktitische oder knollenartige Stücke von Taubeneigröße. Durchsichtig, durchscheinend bis undurchsichtig; fast weiß, gelblich bis gelbrot. Bruch flachmuschelig, glasglänzend. Geruch angenehm aromatisch.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos bis gelblich. Nur vereinzelt kommen bei diesem, von den Philippinen stammenden Kopal die bohrlochartigen Vertiefungen vor. Auch fehlen die feinen mit Kristallen bedeckten Strichlinien fast gänzlich. In der Bildfläche, die mit Schmutz- und Pflanzenteilen dicht besetzt ist, finden sich nur vereinzelt Kristalle.

Manilakopal hart geschabt, „Loewoe Kopal".

Makroskopischer Befund: Faustgroße Stücke von muscheligem, glasglänzendem Bruch und angenehm aromatischem Geruch, fast weiß gelblich, gelbrötlich bis bräunlich. Undurchsichtig oder durchscheinend.

Mikroskopischer Befund: Bei diesem Kopal ist dasselbe zu sagen, wie das bei Loba Kopal aufgezeichnete.

Manilakopal hart, braun, „Loewoe Kopal".

Makroskopischer Befund: Verschiedenartige flache bis knollige Stücke, hell- bis dunkelbraun. Bruch flach, halbmatt. Geruch angenehm. Verwitterungsschicht kreidig von grau-weißer Farbe. Die gebrochenen Stücke gleichen in der Färbung sehr dem Kaurikopal.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos, hellbraun bis braun. Die bohrlochartigen Vertiefungen besitzen keinerlei Kristalleinschlüsse, wie überhaupt Kristalle äußerst selten sind. In der Bildfläche befinden sich dagegen länglichrunde Einschlüsse.

Pontianakkopal (Borneo, kauriartig).

Makroskopischer Befund: Unregelmäßige Stücke, trübweiß, hellbraun bis bräunlich, durchscheinend bis undurchsichtig. Bruch flach halbglänzend. Geruch angenehm aromatisch. In der Farbe gleicht er sehr dem Kaurikopal, soll auch dieselben Eigenschaften haben.

Mikroskopischer Befund: Dieser Kopal nimmt eine Sonderstellung unter den Manilakopalen ein, er zeigt weder Kristalleinschlüsse, noch die sonst üblichen Vertiefungen. Ueberhaupt bietet das mikroskopische Bild keinerlei besondere Merkmale.

Pontianakkopal (Uebergang zum Manilakopal).

Makroskopischer Befund: Verschiedenartige unregelmäßige Stücke, hellgelb bis hellbräunlich, oft an einem Stück von verschiedener Färbung. Bruch muschelig glasglänzend. Geruch angenehm aromatisch. Durchscheinend bis durchsichtig.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe gelb bis bräunlich. Das Bild ist reichlich mit „Rauhreif" bedeckt, in dem kleine, bohrlochartige Vertiefungen eingestreut sind. Die Höhen sind mit hellvioletten Kristallkörnchen, dicht besetzt, da, wo die Kristallkörnchen aufhören, haben die Höhen einen violetten Rand.

Die Untersuchung des weichen Manilakopals, der ja ausschließlich für die Spritlackfabrikation in Frage kommt, kann sich im Betriebe auf den Vergleich der Farbe und der Größe mit einem Typmuster und auf Bestimmung der Löslichkeit beschränken. Diese muß an einem größeren Durchschnittsmuster festgestellt werden, da immerhin auch innerhalb einer Lieferung sich recht verschiedene Stücke vorfinden können. Am besten ist es, wenn man ca. 1—2 kg zunächst grob pulvert und dann nach guter Durchmischung hiervon eine Probe von ca. 100 g feiner pulvert. Mit dieser Probe können auch, wenn nötig, noch Säure- und Verseifungszahl bestimmt werden. Nach meiner Ansicht ist die Bestimmung der Jodzahl ganz überflüssig, da diese noch größeren Schwankungen unterworfen ist als die übrigen Kennzahlen. Man wird im allgemeinen daher hier die Kennzahlenbestimmung überhaupt unterlassen können, sofern es sich nicht um eine ganz genaue Untersuchung und den Vergleich zwischen zwei Partien oder zwischen Lieferungsmuster und Lieferung handelt. Kaufmuster brauchen nicht unbedingt die gleichen Zahlen aufzuweisen, da diese Muster nur zur Festlegung des Aussehens der Farbe, Form usw. dienen.

Die chemische Zusammensetzung ist nach Tschirch und Koch[185]) in der Tabelle auf Seite 136 zusammengestellt.

[185]) Tschirch und Koch, Arch. Pharm. 1902, 220.

Manilakopal von Dammara orientalis.

Isolierung mit	Name	Wahrscheinl. Formel	Gestalt	Schm.-P.	S.Z.d.	V.Z.h.	Bemerkungen
Ammon-carbonatlösung	Mankopalinsäure	$C_7H_{11}.COOH$	krist.	175°	395/97	395/97	Optisch aktiv $\alpha_D = +56°$. Mit festem Kali ausscheidbar.
Ammon-carbonatlösung	Mankopalensäure	"	amorph	100-105°	392	392/95	Optisch inaktiv.
Sodalösung	α-Mankopalolsäure	$C_9H_{14}COOH$	amorph	85/90°	325/27	327/30	Fällt mit Bleiazetat alkoh. Lösung.
Sodalösung	β-Mankopalolsäure	"	amorph	85/88°	322/23	"	Fällt nicht mit Bleiazetat.
Indifferent	Resen 12%	$C_{20}H_{32}O$	amorph	80-85°	—	—	
	ätherisches Oel (6%)						d = 0,840; Sop. 165—170°

Diese Zusammensetzung hat der untersuchte weiche Manilakopal gezeigt, beim harten fehlen nur die in Ammonkarbonat löslichen beiden Säuren, sonst sind die gleichen Bestandteile in fast gleicher Menge vorhanden. Außer den tabellarisch angegebenen Bestandteilen sind neben Verunreinigungen Spuren von Bitterstoff und etwa 2% Wasser vorhanden[186]).

Zu ganz anderen Ergebnissen über die Zusammensetzung des Manilakopals kommt N. Kroll[187]). Er löste einen weichen Manilakopal in Essigäther, dampfte die filtrierte Lösung ein und nahm den Rückstand mit vierprozentiger Sodalösung auf. Aus der Harzlösung wurde dann durch Wasserdampfdestillation und anschließendes Ausäthern das ätherische Oel entfernt und aus der Sodalösung die Harzsäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und ausgeäthert. Die filtrierte ätherische Lösung wurde zunächst fünfmal mit einprozentiger Ammonkarbonatlösung und dann achtmal mit einprozentiger Sodalösung ausgezogen. Aus letzterer fiel beim Ansäuern eine Harzsäure vom Schmp. 87 bis 90° und der Säurezahl 236 aus.

Diese Harzsäure wurde wieder in zweiprozentiger Sodalösung gelöst und unter dem Druck des Kippschen Apparates mit Kohlendioxyd gesättigt. Von den ausfallenden (Natrium enthaltenden) Säuren wurde abfiltriert und die Lösung angesäuert. Das Lösen in Sodalösung und Behandeln mit CO_2 wurde dreimal wiederholt. Zuletzt wurde aus der Lösung die Harzsäure wieder mit Mineralsäure gefällt. Diese hatte nun den Schmp. 196° und die Säurezahl 324. Die Säure wurde aus Aether, aus Alkohol oder am besten aus Essigaether kristallisiert erhalten. Rein hatte sie den Schmp. 204°, $[\alpha]D = 60{,}65°$, nD_{20} der fünfprozentigen Lösung war 1,3722. Die Formel ergab sich zu $C_{18}H_{30}(COOH)_2$. Die Jodzahl (91,2) entspricht einer Doppelbindung.

---

186) Tschirch und Koch (s. o.); Bamberger und Bock haben (Wiesner, Rohstoffe 1914, 351) ca. 1% Wasser, und zwar etwa mehr in der inneren weißlichen Harzmasse als in der äußeren bräunlichen Schicht gefunden.

187) N. Kroll, Dissertation, Kiel 1925.

Eine einfachere Darstellung geben Scheiber und Conrad an (nach Scheiber „Lacke und ihre Rohstoffe", Verlag Barth 1926 S. 509):

100 g Kopal mit 500 ccm zehnprozentiger Kalilauge übergießen dann mit Wasserdampf die flüchtigen Stoffe abtreiben. Rückstand kolieren. Filtrat ansäuern. Fällung filtrieren, waschen und mit 1 bis 2 Liter einprozentiger Ammonkarbonatlösung vermischen. Nach mehrtägigem Stehen absaugen. Rückstand aus einer Mischung von Aethyl- und Methylalkohol kristallisieren. Nadeln vom Schmp. 195/197°.

Für die Theorie des Schmelzprozesses ist die Beobachtung wichtig, daß diese Säure beim Erhitzen auf 220 bis 230° Kohlendioxyd abspaltet und in eine amorphe Säure $C_{18}H_{31}COOH$ übergeht.

Das Natriumsalz dieser Säure ließ sich durch Aussalzen aus wäßriger Lösung in glänzenden Blättchen abscheiden. Das Kalziumsalz gab bei trockener Destillation im Vakuum (12 mm) einen bei 189—191° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{32}$ vom spezifischen Gewicht 0,9656 (20°).

Der gleiche Kohlenwasserstoff wurde auch bei der Vakuumdestillation des ursprünglichen Kopales erhalten. Der alkohollösliche Teil des Kopales wurde bei 13 mm destilliert. Es wurden dabei folgende Fraktionen erhalten:

I	160—180°	1,8 %
II	190—210°	5,0 %
III	220—240°	40,0 %
Rückstand	....	25,2 %
CO_2 und nicht Kondensierbares	....	18 %
Aetherisches Oel	·········	10,0 %.

Die Fraktion I zeigte schwach sauren Charakter, sie war fast farblos. Fraktion II enthielt neutrale Produkte und war dunkelbraun. Fraktion III bestand zum größten Teil aus der einbasischen Säure $C_{18}H_{31}COOH$, daneben war der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{32}$ vorhanden, aus dem auch die Fraktion II bestand.

Aus den Mengen an einbasischer Säure und Kohlenwasserstoff errechnet Kroll einen Gehalt des untersuchten weichen Manilakopales an zweibasischer Säure von rund 55 Prozent.

Der Schmelzprozeß würde sich durch folgendes Schema darstellen lassen:

I. Zweibasische Säure ⟶ Einbasische Säure + CO_2
II. Einbasische Säure ⟶ $\underbrace{\text{Kohlenwasserstoff + einbasische Säure}}_{\text{Destillat}}$ + CO_2

Wenn sich auch die Resultate von Wolff nicht unmittelbar mit den Krollschen vergleichen lassen, da ersterer harten Manilakopal, letzterer weichen untersuchte, ersterer bei Atmosphärendruck, letzterer im Vakuum destillierte, so zeigt sich doch insofern eine Uebereinstimmung, als die Destillate aus Kohlenwasserstoff und Säure bestehen. Nach Wolff ist es die ursprünglich vorhandene Säure, nach Kroll die aus der zweibasischen leicht entstehende einbasische Säure. Den Resultaten von Wolff haftet, da sie indirekt erschlossen sind, eine gewisse Unsicherheit an. Es ist aber auch nicht unmöglich, daß der harte Manilakopal bereits eine Umwandlung des weichen

darstellt und in ihm hauptsächlich nur die einbasische Säure vorhanden ist. Auffallend ist die Uebereinstimmung der Säurezahl (236) der unreinen Harzsäure von Kroll mit dem indirekt von Wolff berechneten Wert.

Ein durch Ausschmelzen von Manilakopal erhaltenes Kopalöl hat Smoelling (Chem. Ztg. 1905, 655) beschrieben als kirschrotes Oel, $d_{15} = 0,907$. Mit Wasserdampf ging es nur zur Hälfte über. Der übergehende Teil war hellgelb, von der Dichte 0,857 (15°). Jodzahl 282.

Bis 155° destillierten 26 %.
Von 155—165° destillierten 26 %.
Von 165—170° destillierten 12,8 %.

II. Monocotylae.

a) Palmae.

Drachenblut (Sanguis Draconis; Resina Draconis).

Drachenblut kam früher in verschiedenen Arten auf den Markt. Seitdem aber die Bedeutung dieses Harzes auf ein Minimum zusammengeschrumpft ist, findet man nur noch das indische oder ostindische Drachenblut, auch Palmendrachenblut genannt.

Das Drachenblut wird auf den Mollucken und den Sundainseln, vornehmlich auf Sumatra und in Hinterindien von der Palme Daemonorops Draco Mart. (= Calamus Rotang, Rotang Draco L.) gewonnen[188]). Das Harz hat seinen Sitz nicht, wie es bei den meisten Harzen der Fall ist, im Stamme, sondern in den Früchten, die es zwischen der schuppigen Schutzdecke enthalten. Zur Gewinnung werden die reifen Früchte über direktem Feuer erhitzt, wobei das Harz herausquillt. Man formt es zu Stangen, gewöhnlich, indem man es in ausgehöhltes Bambusrohr gießt und darin erstarren läßt. Die Stangen sind bis zu 30 cm lang und haben einen Durchmesser von 1,5—2 cm. Die Rückstände, also die von Harz durchdrungenen Früchte, werden zusammengeknetet und bilden eine minderwertige Sorte von Drachenblut.

Rationeller ist eine andere Art der Gewinnung, bei der zunächst die freiwillig austretenden Harzkörner abgesammelt werden. Diese bilden dann die beste Sorte Drachenblut (Drachenblut „in Tränen") oder man formt aus den Körnern durch Zusammenkneten Kugeln von 2—4 cm Durchmesser, die in Baststreifen eingewickelt werden.

Nach dem Ablesen der Harzkörner werden die Früchte mit heißem Wasserdampf behandelt, wobei das Harz austritt, das dann in „Kuchen" geformt wird. Der Rückstand dieser Behandlungsweise wird entweder zusammengeknetet oder es wird der Rest des Harzes noch über freiem Feuer ausgeschmolzen.

Nach Miquel[189]) läßt man in Sumatra die Früchte so lange an den Stämmen, bis das Harz spröde geworden ist. Dann werden die Früchte abgenommen und in Säcken

[188]) Nach Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs. 3. Aufl. S. 418.
[189]) Miquel, „Sumatra" S. 79.

geschüttelt, wobei das Harz abfällt und dann durch Sieben von den Früchten getrennt wird. Auch durch Auskochen mit Wasser wird das Harz gewonnen.

Aeußere Eigenschaften. Die besten Sorten von Drachenblut sind tiefrot, zuweilen schwärzlichrot. Der Strich ist blutrot. Minderwertigere Sorten sind heller, geben einen ziegelroten Strich und weisen schon mit bloßem Auge erkennbare Pflanzenreste auf. Alle Sorten sind, außer in dünnen Splittern, undurchsichtig, geruchlos und von etwas süßlichem Geschmack. Beim Kauen zerfällt das Harz in eine mehlige Masse. Die geringen Sorten weisen nach Wiesner nicht selten Mandelstruktur auf, indem in eine feinkörnige Grundmasse rundliche, etwa hirsekorngroße Körner, auch bisweilen grünliche glasige Stellen eingebettet sind.

Mikroskopisches Bild (nach Wiesner). Im durchfallenden Licht erscheinen größere Splitter der guten Sorten deutlich rot und selbst die kleinsten bei 200 facher (lin.) Vergrößerung noch eben sichtbaren Teilchen sind noch gelb gefärbt. In Wasser suspendiert zeigen sie lebhafte „Molekularbewegung“. Selbst in den besten Drachenblutsorten sind, am besten nach Behandeln des Präparates mit Alkohol, Gewebereste zu erkennen, teils völlig deformiert, teils wohl erkennbare Netz- und Spiralgefäße. Bei 300-facher Vergrößerung haben größere Teilchen geringerer Sorten eine gelbbraune Farbe. Die bei dieser Vergrößerung eben noch deutlich wahrnehmbaren Körnchen erscheinen aber farblos. Nach Behandlung mit Alkohol und verdünnter Chromsäure sind Fragmente von Ring-, Netz- und Spiralgefäßen sowie Oberhautzellen, bastartige und Steinzellen stets zu erkennen (alle Pflanzenteile stammen von den Früchten).

Im Polarisationsmikroskop zeigt die Harzsubstanz einfache, die Gewebereste Doppelbrechung.

Der Schmelzpunkt von Drachenblut in Stangen liegt nach K. Dieterich bei 70°. Das Harz ist in Alkohol und Aether leicht löslich, teilweise in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Petroläther und in Chloralhydrat (nach Mauch).

Chemische Zusammensetzung. Der Hauptbestandteil ist nach Tschirch und Dieterich[190]) ein Gemisch zweier Ester eines Harzalkohols, dem die Autoren den Namen Drakoresinotannol und die Formel

[190]) Tschirch und K. Dieterich, Arch. Pharm. 1896, 401.

$C_8H_9O(OH)$ beilegen, mit Benzoësäure und Benzoylessigsäure ($C_6H_5COCH_2.COOH$). Der Ester der letztgenannten Säure ist nur in geringer Menge vorhanden.

Diese Ester sind in Alkohol, Aether, nicht aber in Petroläther löslich und lassen sich daher von den übrigen Bestandteilen, die in weit geringerer Menge zugegen sind, trennen.

Wird die ätherische Lösung des Harzes mit Alkohol versetzt, dann fällt ein weißer Körper „Drakoalban" (2,5% Ausbeute) aus, dem die Formel $C_{20}H_{40}O_4$ zugeschrieben wird. Drakoalban ist ein indifferenter Körper, der nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Er zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei 200° unter Schwärzung. Er konnte nicht azetyliert werden.

Beim Eindampfen der ätherischen, mit Alkohol gefällten Lösung des Harzes und Extraktion des Rückstands mit Petroläther ging ein Resen in Lösung. Dieses „Drakoresen" schmolz bei 74°. Die Verfasser schreiben ihm die Formel $C_{26}H_{44}O_2$ zu.

Tschirch hat Zimtsäure, die von anderen Autoren gefunden wurde, nicht ermitteln können. Er gibt zur Erklärung folgende Hypothese an:

Die von ihm als Benzoylessigsäure beschriebene Säure des Drakoresinotannols hat, als Keton geschrieben, die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, als „Enol" die Formel $C_6H_5 \cdot COH : CH\text{-}COOH$. Letztere ist eine in der aliphatischen Seitenkette oxydierte Zimtsäure, so daß es möglich wäre, daß die Benzoylessigsäure durch Oxydation und Umlagerung aus Zimtsäure entstanden ist. Ist dieser Prozeß nicht quantitativ verlaufen, dann findet sich noch Zimtsäure vor. (Die Benzoylessigsäure wäre dann kein ursprünglicher, sondern ein sekundärer, durch Oxydation entstandener Harzbestandteil.)

Untersuchung. K. Dieterich empfiehlt die Bestimmung der „Harzzahl" (H.Z.) und „Gesamt-Verseifungszahl (G.V.Z.) nach folgenden Methoden:

H.Z. 1 g Drachenblut wird mit 50 ccm Aether und 25 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge übergossen und 24 Stunden lang verschlossen stehen gelassen. Nach Zusatz von 250 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol wird mit n/2-Schwefelsäure (Phenolphtalein) zurücktitriert.

Die Anzahl der gebundenen ccm KOH mit 28,1 multipliziert gibt die H.Z.

G.V.Z. 1 g Drachenblut mit 50 ccm Aether und 25 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge 24 Stunden stehen lassen. Dann 25 ccm wäßrige n/2-Kalilauge hinzugeben und nach abermals 24 Stunden unter Zusatz von 250 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol mit n/2-Schwefelsäure zurücktitrieren.

Die Zahl der gebundenen ccm Kalilauge mit 28,1 multipliziert gibt die G.V.Z.

Bei reinem (ostindischen) Drachenblut fand K. Dieterich

H.Z. = 80—119.
G.V.Z. = 87—173.

Ein Zusatz von Kolophonium gibt sich durch eine zu hohe H.Z. zu erkennen. Auch tritt dann die Drakoalbanfällung nur langsam und spärlich ein.

Zur Identifizierung und zur Unterscheidung von sokotrinischem Drachenblut (s. u.) ist die Drakoalbanprobe geeignet.

10 ccm gepulvertes Drachenblut wird mit 50 ccm Aether heiß ausgezogen. Die ätherische Lösung wird auf etwa 30 ccm eingeengt und in 50 ccm absoluten Alkohol eingegossen. Nach einer Stunde zeigt sich ein flockiger weißer Niederschlag.

Es sei erwähnt, daß das Drachenblut „in Massen" fast stets mit Kolophonium verfälscht ist; nach Marsden[191]) wird mitunter auch Dammar zugeschmolzen.

Nach E. Stock[192]) ist der Aschengehalt reiner Drachenbluthharze höchstens 5%.

Verwendung siehe am Schluß des Kapitels.

Ein anderes, in Europa wohl kaum erhältliches Drachenblutharz ist das von Sokotra. Es wird in den Bazaren von Bombay verkauft, wohin es nach Hildebrandt[193]) über Ostarabien gelangt. In Sokotra wird es „Edah" oder „Idah", in Arabien „Kholeil" genannt. Die Stammpflanze ist nach Balfour[194]) Dracaena Cinnabari.

Im Gegensatz zu dem gewöhnlichen, dem ostindischen Drachenblut wird es vom Stamm gewonnen, teils durch Ablesen des freiwillig ausgefallenen Harzes, teils durch Anschneiden des Stammes.

Wiesner (a. a. O.) macht folgende Angaben über das Aeußere des Harzes: Das von ihm untersuchte Harz aus den Bazaren von Bombay bildete bis 12,5 mm lange Tränen von tief roter Farbe. Der Strich ist blutrot. Durch gegenseitiges Abreiben erscheinen die Stücke häufig rot bestäubt. Unbeschädigte Stücke und frische Bruchflächen zeigen den Glanz der Aloe lucida oder haben auch ein glattes fein-poröses Aussehen. Geruch fehlt; zerkaut, haftet das Pulver schwach an den Zähnen, wobei sich ein süßlicher Geschmack zu erkennen gibt.

Unter dem Mikroskop findet man hier und da Zellgewebereste der Stammpflanze und Kristalle (Benzoesäure und spärliche Nadeln von oxalsaurem Kalk). Sehr kleine

[191]) Marsden, Flora v. Nederl. Ind. III., 97, nach Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs. 3. Aufl., 425, Bd. I.
[192]) E. Stock, Grundlagen, Bd. III, 124.
[193]) Hildebrand, Sitzungsber. der Ges. naturf. Freunde in Berlin, 19. III. 178 nach Wiesner Rohstoffe des Pflanzenreichs, 3. Aufl.
[194]) On the island of Socotra. Rep. of the British Assoc. 1881.

Splitter in der Größe von Reisstärkekörnchen erscheinen im durchfallenden Lichte rot. Noch kleinere, die bereits schwache Molekularerscheinungen erkennen lassen, sind deutlich gelbbräunlich gefärbt. Kleinste, in starker Molekularbewegung befindliche Körnchen erscheinen allerdings (bei 300facher Vergrößerung) bereits farblos.

Ein unmittelbar aus Sokotra stammendes Drachenblut hatte im wesentlichen die gleichen Eigenschaften. Viele Stücke waren regelmäßig kugel- oder eiförmig. Die meisten Stücke waren unregelmäßig gestaltet und hatten einen Durchmesser bis je 3 cm, während die runden selten 1 cm überschreiten. Viele, intakt gebliebene Stücke zeigten eine chagrinierte Oberfläche, ähnlich wie Sansibarkopal. Durch gegenseitiges Abreiben waren bei diesen die Wärzchen zinnoberrot geworden, während die tieferliegenden Stellen ihre dunkelrote Farbe und ihren Glanz behalten hatten.

Chemische Zusammensetzung des Sokotraharzes. Nach Lojander[195]) besteht das Drachenblut von Sokotra zu ca. 83% aus einem „Reinharz" der Formel $C_{18}H_{18}O_4$, während der Rest sich auf Pflanzenreste (12%), Gummi (0,7%), Mineralstoffe (3,5%) verteilt. Im Gegensatz zu dem ostindischen ist nach K. Dieterich kein Drakoalban vorhanden. Das Reinharz von Lojander ist nach ihm ein Gemisch mehrerer Harzbestandteile.

Kennzahlen: K. Dieterich hat die H.Z. und G.V.Z. bestimmt (Methode wie beim ostindischen Drachenblut):

H.Z. = 81—87.
G.V.Z. = 92—95.

Die Drakoalbanprobe fällt negativ aus.

Verwendung. Das sokotrinische Drachenblut ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Bei Dioscorides wird es als Kinatari, auch schon als αιμα δράκοντος bezeichnet. Im Mittelalter wurde es medizinisch und zur Herstellung von Lacken benutzt; damals kam auch ein Drachenblut von den kanarischen Inseln (von Dracoena Draco) auf, das schon lange aus dem Handel geschwunden ist. Erst im achtzehnten Jahrhundert wurden diese Harze durch das ostindische verdrängt[196]).

---

[195]) Lojander, Beiträge zur Kenntnis des Drachenblutes, Straßburg 1887.

[196]) Die ersten Nachrichten von diesem stammen von Kaempfer (Amoenitates exoticae. Lemgoviae 1712) und Rumpf (Herbarium Amboinense, Quesbebotami 1747) nach Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches, 3. Aufl., I. 425.

Die medizinische Verwendung wurde durch die technische verdrängt. Es diente zur Herstellung von gefärbten Lacken und Polituren, von rotem photographischen Pigmentpapier, als Aetzgrund bei der amerikanischen Zinkätzung. Heute ist es so ziemlich verschwunden. Die lichtbeständigen Teerfarbstoffe haben es in der Lackindustrie völlig verdrängt.

Dieterich hat das Drachenblutharz der analytischen Verwendung zugeführt. Mit dem Harz imprägnierte Filtrierpapierstreifen (Drakorubinpapier) werden mit einem zu untersuchenden Lösungsmittel übergossen. Aus der Färbung der Lösung und dem Aussehen des Papieres lassen sich dann Schlüsse auf die Natur des Lösungsmittels ziehen. So werden z. B. Benzolkohlenwasserstoffe blutrot gefärbt, während Benzine nahezu farblos bleiben. (Näheres siehe Wolff, „Die Lösungsmittel der Oele, Fette“ usw. Bd. 1 aus dieser Sammlung).

b) Liliaceae.

1. Aloe.

Aloeharz. Aloeharz ist ein Bestandteil der Aloe, d. i. des eingekochten Saftes der Blätter verschiedener Aloearten (Asphodeoideae). Zur Gewinnung werden die Blätter nahe am Stamme abgeschnitten und über Gefäßen aufgehängt, in die dann der Saft fließt. Dem ausgeflossenen Saft läßt man an der Sonne oder über Feuer trocknen. Diese Sorte heißt Aloe lucida. Eine schlechtere Sorte wird durch Auskochen der Blätter und Eindampfen des Extraktes, ferner die sogenannte Leberaloe durch Auspressen der Blätter gewonnen.

Bessere Aloesorten bilden braunrote bis schwarze Massen von muschelig glänzendem Bruch, an den Rändern durchscheinend, gelbrot. Der Geschmack ist stark bitter.

Nach der Herkunft unterscheidet man Kap-Aloe (die in Deutschland gebräuchliche) ferner ostafrikanische, westindische, hier besonders Barbadosaloe und Jamaikaaloe, und ostindische Aloe (Jafarabadaloe).

Chemische Zusammensetzung der Aloe und des Aloeharzes. Die Aloesorten enthalten einen wasserlöslichen Bitterstoff, das Aloin, das allerdings in den einzelnen Aloesorten verschieden ist, so daß man Kapaloin, Barbaloin usw. unterscheidet. Die Darstellung der Aloine kann nach Treumann[97]) vorgenommen werden, indem

[97]) Treumann, Beiträge zur Kenntnis der Aloe, Diss. Dorpat 1880. Wiesner, Rohstoffe, 1914, I, 565.

man Aloe in der zehnfachen Menge Wasser in der Siedehitze auflöst und die Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure auf die Hälfte des Volumens einengt. Es scheiden sich dann gelbe prismatische (nach Flückiger aus Natalaloe auch tafelförmige) Kristalle von Aloin aus, die zu Büscheln zusammentreten. Schmp. 55°.

Aloin aus Barbadosaloe (Barbaloin) hat nach Léger[198]) die Formel $C_{20}H_{18}O_9$ und wird bei der Hydrolyse in Emodin $C_{15}H_{10}O_5$ und α-Arabinose gespalten. Es ist also ein Glykosid. Aehnliche Glykoside wurden von Léger auch aus anderen Aloesorten, wie z. B. Natalaloe erhalten.

Der Gehalt an Harz ist in den einzelnen Aloesorten sehr verschieden. Tschirch und Hoffbauer[199]) fanden 13% in weicher, 18% in trockener Kapaloe, in Barbadosaloe etwa 30—40%, in Sokotraaloe sogar 83% Harz.

Tschirch und Pedersen[200]) haben das Harz der Barbadosaloe genauer untersucht. Durch alkalische oder saure Verseifung wurde Zimtsäure gefunden und ein Harzalkohol, Barbadoresinotannol (zuerst Aloresinotannol genannt), dem die Formel $C_{22}H_{26}O_6$ gegeben wird und dem 2 OH-Gruppen zugesprochen werden, da aus ihm ein Dibenzoylprodukt erhalten wurde.

Ob es sich bei dem Harz um einen einfachen Ester der Zimtsäure mit dem Harzalkohol handelt, läßt Tschirch selbst dahingestellt sein, da nur ein Bruchteil der rechnerisch bei einem Ester sich ergebenden Zimtsäuremenge gefunden werden konnte.

In dem Harz der Kapaloe wurde die von Hlasiwetz[201]) und Eigel[202]) gefundene Parakumarsäure von Tschirch bestätigt. Die Behauptung von Hlasiwetz, daß die Parakumarsäure in glykosidischer Bindung vorhanden ist, wird jedoch von Tschirch widerlegt, der ein ähnliches oder das gleiche Resinotannol, wie aus Barbadosaloeharz isolieren konnte. In Barbadosaloe wurde von Tschirch nochmals Parakumarsäure gefunden und die entgegengesetzte Behauptung Eigels als Irrtum bezeichnet.

Aloe wird als ein zwar erst nach 12 bis 15 Stunden aber zuverlässig und ohne Nebenwirkung wirkendes Abführmittel benutzt. Der wirksame Bestandteil ist allerdings

---

[198]) Léger, Journ. d. Pharm. et d. Chim. 1902, Compt. rend. 134, 150, 155.

[199]) Tschirch und Hoffbauer, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 12.

[200]) Tschirch und Pedersen, Arch. Pharm. 1898, 200; Tschirch Harze und Harzbehälter.

[201]) Hlasiwetz, Lieb. Ann. 1865, 31.

[202]) Eigel, Dissertation Erlangen 1887 nach Tschirch, Harze und Harzbehälter.

nicht das Harz, sondern das Aloin und die das Harz begleitenden Anthrachinonderivate. Tschirch zeigte, daß diese wahrscheinlich glyosidisch gebunden sind und daß sich aus ihnen im Darm Trioxymethylanthrachinone abspalten.

Nach dem D.A.B. VI werden folgende Anforderungen an Aloe gestellt:

Aloe besteht aus glänzenden dunkelbraunen Massen, die leicht in glasglänzende Stücke mit muscheligen Bruchflächen und in scharfkantige rötliche bis hellbraune Splitter zerbrechen.

Aloe riecht und schmeckt eigenartig bitter. Aloepulver ist grünlichgelb und läßt unter dem Mikroskop, ohne Zusatz einer Flüssigkeit betrachtet, gelbliche bis bräunlichgelbe, glasähnlich durchsichtige, scharfkantige, von eben oder gekrümmten Flächen begrenzte Schollen erkennen, die sich nach Zusatz von Wasser nach kurzer Zeit in grünlichbraune kugelige Tröpfchen von feinblasigem Gefüge verwandeln.

5 g Aloe geben mit 60 g siedendem Wasser eine etwas trübe Lösung, aus der sich beim Erkalten etwa 3 g wieder ausscheiden.

Die durch Erwärmen hergestellte Lösung von 1 Teil Aloe in fünf Teilen Weingeist bleibt auch nach dem Erkalten bis auf eine geringe flockige Ausscheidung klar.

Wird 0,1 g Aloe mit 10 ccm Wasser gekocht und die etwas trübe Lösung mit 0,1 g Borax versetzt, so zeigt die jetzt klar werdende Lösung grünliche Fluoreszenz, die beim Verdünnen mit 100 ccm Wasser stärker hervortritt.

Werden 0,5 g Aloe mit 10 ccm Chloroform unter Umschütteln zum Sieden erhitzt, so darf sich das Chloroform nur schwach gelblich färben.

Werden 0,5 g Aloe mit 10 ccm Aether unter Umschütteln erwärmt, so darf sich der Aether nur schwach gelblich färben. Nach dem Verdunsten desselben dürfen höchstens 0,005 g eines gelben zähen Rückstandes hinterbleiben (Harze).

Uebergießt man einen Aloesplitter oder eine kleine Menge Aloepulver mit Salpetersäure, so darf sich innerhalb drei Minuten nur eine schwach grünliche, aber keine rote Zone bilden (andere Aloesorten).

Im Pulver dürfen bei etwa 200facher Vergrößerung im Glyzerinpräparate Teilchen mit zahlreichen, regellos oder strahlig angeordneten Kristallen nicht erkennbar sein (matte Aloesorten).

1 g Aloe darf nach dem Verbrennen höchstens 0,015 g Rückstand hinterlassen.

2. Akaroidharze.

Die Heimat der Akaroidharze ist Australien, wo eine Reihe von Bäumen der Gattung Xanthorrhoea diese Harze ausscheiden. Vornehmlich ist es Xanthorrhoea australis, Xanthorroea hastilis und Xanthorroea arborea. Die Gebiete, in denen diese Pflanzen vorkommen, sind begrenzt durch das Hunter-River-Gebiet und das des Lake Burill. Es handelt sich bei dem Harz um ein physiologisches Harz, das in ziemlich erheblichen Mengen ausgeschieden wird und dessen Entstehung von Wiesner auf eine Umwandlung der die Zellulose der Zellwände

begleitenden Holzsubstanz zurückgeführt wird. Xanthorroea australis, weniger Xanthorroea arborea, liefert das rote Akaroid (s. u.), während Xanthorroea hastilis gelbes Akaroid hervorbringt[203]).

Die Gewinnung der Akaroidharze ist höchst einfach, da das freiwillig austretende Harz die Stämme in 2—4 cm dicker Schicht bedeckt. Es wird einfach abgelöst. Ein Teil des Harzes fließt auch vor dem Erstarren am Stamm herab, so daß sich vielfach größere Harzklumpen am Fuß der Bäume finden[204]).

Zur Reinigung von Akaroidharz geben L. Eynon und J. H. Lane ein Verfahren (Engl. Pat. 190 032 v. 9. 1. 22) durch Lösen in Wasser bei Gegenwart alkalischer Erden an. Die Erdalkaliverbindung des Harzes wird durch Dekantieren oder Filtrieren abgetrennt und das Harz mit Säure abgeschieden. Wird hierzu eine Säure verwendet, die mit dem Erdalkali ein unlösliches Salz gibt, so erhält man eine innige Mischung von Harz und unlöslichem Salz, das zur Herstellung von Siegellack benutzt werden kann.

Pooley und Stevens (Engl. Pat. 160 080; 1920) wollen das Holz gefällter Xanthorroeabäume in folgender Weise auf Harz ausbeuten: Der innere Kern der Xanthorroea wird mit Wasser erhitzt und dann der Gärung überlassen. Darauf destilliert man bis zu einem Alkoholgehalt des Destillates von 70%. Das erhaltene Destillat dient zum Extrahieren der äußeren Teile des Holzes. Die Lösung wird dann im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Aeußere Beschaffenheit der Akaroidharze. Man unterscheidet im Handel zwei Sorten, das rote und gelbe Akaroid. Das rote Akaroidharz stellt unregelmäßig geformte Stücke bis zu etwa Faustgröße dar; teilweise werden auch die größeren Stücke abgesiebt, so daß großstückige, kleinstückige, sowie grusartige Ware entsteht. Die größeren Stücke sind an einer Seite (die dem Stamm zugewendet war) meist flacher als an der entgegengesetzten, die höckerig und uneben ist. Besonders an der flachen Seite, aber auch im Inneren des Harzes finden sich stets mehr oder weniger Gewebereste. Auch die Abdrücke an den dem Stamm zugekehrt gewesenen Seiten sind oft so deutlich, daß die Struktur des Stammes, der Blätter usw. klar zu erkennen ist. Die ganzen Stücke sind ein Gemenge von homogener Harzsubstanz und halbverharztem Gewebe.

Der Geruch ist aromatisch, erinnert etwas an Benzoeharz, ist aber doch deutlich von ihm zu unterscheiden.

---

203) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, 1914, 426.

204) Diese Harzklumpen sollen nach F. v. Mueller ein Gewicht von 100 kg erreichen. (Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins, 1885, 293).

Beim Anbrennen entwickelt sich ein penetranter, sehr charakteristischer Geruch. Der Geschmack ist zimtartig, aber doch auch wieder charakteristisch individuell.

Die Bruchflächen sind unregelmäßig muschelig. Auch Stücke scheinbar völlig verharzten, makroskopisch homogen erscheinenden Harzes enthalten noch Gewebsreste, die man am besten nachweist, indem man das Harz in Alkohol löst und den Lösungsrückstand (durch Filtration oder Zentrifugieren getrennt) bei 100—200facher Vergrößerung mikroskopisch untersucht (Tschirch).

Das Harz hat keinen deutlichen Schmelzpunkt, zersetzt sich vielmehr beim Erhitzen unter Ausstoßen von stark riechenden Dämpfen.

In Alkohol ist das rote Akaroidharz völlig löslich (bis auf die vielfach recht beträchtlichen Verunreinigungen), ebenso in Amylalkohol, dagegen in Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffen, sowie Schwefelkohlenstoff und Aether nur sehr wenig, etwas mehr in chlorierten Kohlenwasserstoffen. Einige Sorten sind auch in Aether teilweise löslich.

Chemische Zusammensetzung. Die Hauptmenge des Harzes besteht nach den Untersuchungen von Tschirch und Hildebrand[205]) aus einem Ester und zwar dem Ester der schon von Bamberger[206]) aufgefundenen Parakumarsäure ($HO.C_6H_4.CH:CH.COOH$; p-Oxyzimtsäure) mit einem Harzalkohol. Durch Einleiten von Wasserdampf in die Lösung des Harzes in Kalilauge gewann Tschirch den Harzalkohol, der durch Abscheiden mit festem Kali oder durch Fällen mit Bleiazetat und Zersetzen der abgeschiedenen Alkali- bezw. Bleiverbindung isoliert wurde. Tschirch nennt ihn Erythroresinotannol und gibt ihm die Formel $C_{40}H_{39}O_9OH$. Es dürfte zu bezweifeln sein, daß hier ein einheitliches Produkt vorliegt. Der Harzalkohol (oder das Gemisch?) gehört jedenfalls zu den vielen noch völlig unbekannten Harzbestandteilen.

Harzalkohol und Parakumarsäure sind in kleineren Mengen auch in freiem Zustande zugegen. In sehr geringen Mengen konnten auch noch Vanillin, Styrazin und β-Oxybenzaldehyd nachgewiesen werden.

Auch eine geringe Menge eines nach der Verseifung mit Wasserdampf flüchtigen öligen Körpers konnte aufgefunden werden, der mit Hydroxylamin ein bei 130° schmelzendes, schön kristallisierendes Oxim gab, also ein Keton sein dürfte. Auch Benzoësäure konnte in dem Destillat gefunden

---

[205]) Tschirch und Hildebrand, Archiv Pharmazie 1896, 704.
[206]) Bamberger, Monatshefte d. Chemie 1893, 333.

werden. Tschirch hält beide Stoffe nicht für ursprüngliche Bestandteile, sondern für Reaktionsprodukte der Verseifung.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert das rote Akaroid und ebenso das aus ihm isolierte Erythroresinotannol Pikrinsäure[207]). Mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome destilliert, liefern Harz und Resinotannol u. a. Benzol und Phenol.

Das ätherische Oel des Akaroidharzes wurde von H. Haensel[208]) untersucht. Es war eine rotbraune Flüssigkeit (0,33% des Harzes), im Geruch an Tolu- und Perubalsam erinnernd. d_{20} = 0,960, optisch inaktiv. S.Z. 5 (abgerundet), E.Z. 38. Im Oel wurden fast 2% Zimtsäure nachgewiesen, ferner war ein in verdünnter Natronlauge lösliches, in Benzol und Petroläther unlösliches Harz vorhanden. Styrol und Zimtsäureester wurden gefunden.

Neuerdings untersuchten Rennie, Cooke und Finlayson (J. Chem. Soc. London 1926, 2763) die durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Oele aus rotem und gelbem Akaroid.

Das Oel aus rotem Akaroid (0,35%) wurde fest und ergab dann aus Alkohol umkristallisiert Nadeln vom Schmp. 49°, die sich als Päonol erwiesen:

$$C_6H_3\begin{cases} O \cdot CH_3 \ (1) \\ OH \ (3) \\ CO \cdot CH_3 \ (4) \end{cases}$$

Das gelbe Harz stammte von Xanthorrhoea Tateana F. v. Müll. und betrug 5% des Harzes. Es enthielt gleichfalls Päonol, ferner Oxypäonol ($C_9H_{10}O_4$, Schmp. 79°).

Oel aus dem roten Akaroid von Xanthorrhoea Preissii (1%) enthielt Päonol, Oxypäonol, eine bei 69,5° schmelzende Verbindung, wahrscheinlich Methoxydiphenyläther und l-Citronellol.

Handelssorten. Man unterscheidet im Handel beim roten Akaroid grobkörnige, feinkörnige und geblockte Ware. Das Harz wird gewöhnlich in Säcken brutto für netto gehandelt.

Kennzahlen und Untersuchung. Die Kennzahlen des roten Akaroids sind sehr selten bestimmt worden, da die tiefe Farbe eine direkte Titration nicht gestattet. Verf. dieses hat eine Anzahl von Harzen untersucht nach folgender Methode:

Säurezahl: Genau 2 g wurden in 50 ccm Alkohol in einem 100 ccm-Meßkolben gelöst, dazu 25 ccm alkoholische n/2-Kalilauge gegeben,

[207]) Lichtenstein, Crells Ann. 1799, 7/8, S. 242; Tschirch: a. a. O.

[208]) H. Haensel, Ch. Zentrbl. 1908, I., 1837.

sofort 5 ccm neutraler Kalziumchloridlösung (10% $CaCl_2$) zugefügt und geschüttelt. Dann wurde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und 50 ccm des Filtrates nach Zusatz von Phenolphtalein mit n/2-Schwefelsäure titriert. Ein Blindversuch wurde (also ohne Harz, sonst in der gleichen Weise) ausgeführt. War der Verbrauch an Schwefelsäure bei der Bestimmung a ccm, beim Blindversuch b ccm, so ist die

Säurezahl = 28,05 (b—a).

Verseifungszahl: Die Bestimmung wurde in der gleichen Weise ausgeführt, nur wurde vor der Zugabe der Chlorkalziumlösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

S.Z. 60—100, meist um 75; V.Z. 160—200, meist um 170; D.Z. 75—125, meist um 100.

Verfälschungen kommen beim roten Akaroid wohl kaum vor. Die Untersuchung kann sich daher auf die Bestimmung der in Alkohol unlöslichen Stoffe und die Menge des Sandes und der sonstigen anorganischen Stoffe beschränken. Man vereinigt zweckmäßig beide Bestimmungen.

5 g des Harzes löst man in Alkohol (90—96%), saugt auf gewogenem Filter in einer Nutsche ab und wägt nach Trocknen an der Luft (evtl. kurze Zeit im Trockenschrank) den Rückstand samt Filter. Sodann verbrennt man bei Vermeidung zu starken Glühens im gewogenen Filter.

Bei guten Sorten soll die Menge des Unlöslichen nicht wesentlich über 10% und die Menge der Asche nicht über 5% liegen. Bindende Bestimmungen hierüber bestehen aber nicht.

Sehr charakteristisch ist die Löslichkeit des Akaroides in verdünntem Alkohol (s. u. „Fällungspunkt“ der Harze).

Gelbes Akaroidharz.

Das gelbe Akaroidharz besteht aus unregelmäßig geformten Stücken von etwa 3—4 cm Durchmesser, bezw. aus kleineren Körnern. Größere Stücke bestehen aus einer undurchsichtigen gelben bis gelbbraunen Grundmasse, in die mehr oder weniger große rundliche Mandeln, d. h. harzige, meist weißliche opake Gebilde eingebettet sind. Sowohl bei mikroskopischer Betrachtung, wie auch noch bei schwacher Vergrößerung erscheint das Akaroid völlig verharzt und ohne Gewebereste zu sein. Dagegen findet man im Rückstand der alkoholischen Lösung unter dem Mikroskop noch Zellreste und z. T. erhaltene Zellen, jedoch viel weniger gut erhalten, wie beim roten Akaroidharz. Gut erhaltene und identifizierbare Pflanzenteile sind überhaupt kaum vorhanden, sondern nur weitgehend deformierte. Der Geruch und Geschmack des gelben Akaroides ähnelt dem

des roten, ist aber doch von ihm verschieden; er ist etwas weichlicher. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnliche wie beim roten Akaroid.

Chemische Zusammensetzung. Auch das gelbe Akaroidharz ist nach den Untersuchungen von Tschirch und Hildebrand (a. a. O.) im wesentlichen ein Ester der Parakumarsäure mit einem Resinotannol. Dieses wurde in der gleichen Weise gewonnen und ihm der Name Xanthoresinotannol und die Formel $C_{43}H_{45}O_9.OH$ zugeteilt. Es würde sich also, wenn sich die Formeln bestätigen würden, wahrscheinlich um ein Homologes des Erythroresinotannols mit einem Plus von 3 CH_2-Gruppen handeln. Neben der in größerer Menge als beim roten Akaroid frei vorhandenen Parakumarsäure (ca. 4% gegenüber 1%) wurde auch noch in kleiner Menge Zimtsäure gefunden (0,5%). Die Gesamtmenge der Parakumarsäure betrug bei dem untersuchten Harz 12%, die der Zimtsäure 1,1% [209]). Ferner wurden außer den beim roten Akaroid beobachteten Begleitstoffen noch Zimtsäurephenylpropylester als wahrscheinlich nachgewiesen. Langier[210]) will auch Bassorin gefunden haben.

Die geringe Menge ätherischen Oels, die Schimmel & Co.[211]) durch Wasserdampfdestillation gewannen (0,37%), hatte d = 0,937 und $[\alpha]D = 13^0 14'$. Es enthielt freie und als Ester gebundene Zimtsäure. Nach Verseifung und Entfernung der Säure siedete das Produkt zwischen 145—240°. Die erste Fraktion (145—150°) war Styrol.

Handelssorten: stückig, grobkörnig und geblockt. Das Harz ist etwa 5—6mal so teuer wie das rote.

Kennzahlen und Untersuchung. Auch bei dem gelben Akaroid finden sich sehr wenige Angaben. Bamberger gibt die S.Z. zu 132—133 und die V.Z. zu 220—225 an. Die Zahlen stimmen recht gut überein mit den in etwas weiteren Grenzen liegenden (weil an einer größeren Anzahl bestimmten) Zahlen des Verf., bestimmt nach der oben geschilderten Methode:

S.Z. = 125—140; V.Z. = 200—220; D.Z. = 70—90.

Nachweis von Akaroidharz in Harzgemischen.

Der eigenartige Geruch, der beim Erwärmen und beim Verbrennen von Akaroiden entsteht, ist so durchdringend und charakteristisch, daß man bei einiger Uebung schon verhältnismäßig geringe Mengen des Harzes auf diese Weise erkennen kann.

[209]) Zimt und Benzoesäure schon von Stenhouse (Lieb. Ann. 1876, 64) gefunden.
[210]) Langier, Ann. de Chimie, 76, 265.
[211]) Ber. von Schimmel & Co., Leipzig 1897, II., 66.

Einen weiteren Hinweis kann man ferner durch einen hohen „Fällungspunkt“ erhalten (s. S. 324). Der sicherste Nachweis wird aber durch Isolierung der die Akaroide kennzeichnenden Parakumarsäure erbracht.

Man kann die Parakumarsäure am besten folgendermaßen nachweisen:

Mindestens 10 g, bei einem vermutlich geringen Gehalt an Akaroïdharz mindestens die dreifache Menge, wird zunächst zur Abtrennung, evtl. vorhandener fremder Harze mit Petroläther extrahiert. Am besten verfährt man dem Vorgange von Tschirch folgend so, daß man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat. Das ausfallende Harz wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen, dann gepulvert und extrahiert.

Den Rückstand löst man in viel Aether und schüttelt mit dreiprozentiger Kalilauge aus. Dabei geht das Resin sowie die freie Säure in Lösung. Die alkalische Lösung erhitzt man nun am Rückflußkühler zu gelindem Sieden. Nach drei Stunden säuert man die heiße Flüssigkeit mit Salzsäure an und filtriert heiß. Den Rückstand wäscht man mit heißem Wasser nach, worauf man ihn wieder in Kalilauge löst und die Lösung wiederum drei Stunden erhitzt, und dann den ganzen Prozeß noch zwei- bis dreimal wiederholt. Die beim Ansäuern erhaltenen wäßrigen Lösungen werden jedesmal sofort mit Aether ausgeschüttelt und der Aether nach Abtrennung vom Wasser abgedampft. Der dabei erhaltene Rückstand wird mit Chloroform ausgezogen und der Rückstand der Chloroformbehandlung mit der gerade ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst. Die gegebenenfalls mit Blutkohle entfärbte Lösung wird dann filtriert und die beim Erkalten ausgeschiedene Parakumarsäure nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert. Identifizierung durch den Schmelzpunkt = 206°.

Eine weitere Reaktion bietet die Färbung, die das Akaroidharz infolge seines Gehaltes an „Resinotannol“ mit Eisenchlorid gibt. Man führt die Reaktion am besten in folgender Weise aus, indem man sie zugleich mit der Bestimmung des „Fällungspunktes“ verbindet [212]:

3 g Harz werden mit 12 ccm Alkohol (96%) gelöst. 9 ccm der filtrierten Lösung werden in der auf Seite 324 geschilderten Art mit Wasser titriert. Falls der Fällungspunkt unter 4,5 liegt, gibt man nun noch so viel Wasser zu, daß man im ganzen 4,5 ccm verbraucht hat, filtriert und teilt das Filtrat in drei Teile, mit denen man folgende Reaktionen anstellt:

1. Zusatz von Kalilauge: tief gelbrote bis rotbraune Färbung, keine Fällung.
2. Zusatz von alkoholischer Eisenchloridlösung (dreiprozentige): braune bis schwarze Färbung (keine Fällung, die auf Schellack deuten würde).
3. Zusatz von Wasser (etwa dreifache Menge) und einigen Tropfen wäßriger Eisenchloridlösung: braune bis braun-violette Färbung. (Im Gegensatz wird bei Schellack hier keine Veränderung oder nur eine ganz geringe Graufärbung eintreten.)

Verwendung. Seine Hauptverwendung findet das Akaroidharz bei der Herstellung von Spritlacken. In geeigneten Lösungsmitteln und Konzentrationen liefert es Lacke

[212] H. Wolff, Farben-Ztg. 1916 (21) 1198.

von sehr schönem Glanz. Auch zu Polituren ist es gut verwendbar. Die Ueberzüge sind hart, aber reichlich spröde, was sich durch geeignete Kombination mit anderen Harzen oder durch Zusatz von Weichhaltungsmitteln vermeiden oder doch verringern läßt.

In Amerika soll Akaroid bezw. seine Alkaliverbindungen als Papierleim verwendet werden. Auch in der Lederfabrikation soll es, wohl zum Färben, benutzt werden. Die Verwendung zu Siegellacken dürfte sich weniger empfehlen, es sei denn in geringen Zusätzen, da Akaroid unter starkem Blasenwerfen und Ausstoßen stark riechender Dämpfe schmilzt.

Stenhouse[213]) empfahl es zur Herstellung von Pikrinsäure, die in reichlicher Menge bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht und zwar durch Reaktion mit dem Tannol (s. o. Tschirch und Hildebrand).

Zwar tauchten Angaben über die Akaroidharze schon gegen Ende des 18. Jahrhunderts auf[214]), doch bilden dieselben erst seit einigen Dezennien regelrechte Handelsartikel. Wie es so oft bei Harzen der Fall ist, wurde auch das Akaroidharz zuerst zu medizinischen Zwecken verwendet (England) und zwar als „Magenarznei", worüber in Deutschland zuerst Liechtenstein[215]) berichtet. Erst in der Mitte des 19. Jahrhunderts machte diese Verwendung dann der technischen Platz, wobei dann auch die zahlreichen Lokalnamen für das Harz entstanden. Das auch in größerer Menge zur Verfügung stehende und weit billigere rote Harz erfreut sich einer verbreiteteren Verwendung als das gelbe.

---

[213]) Stenhouse, Lieb. Ann. 1846, 84.
[214]) F. von Mueller, Ueber die Xanthorrhoeaharze Australiens, Ztschr. d. österr. Apoth.Vereins 1885, 293, Journ. of the voyage to New South-Wales 1799 nach Wiesner, Rohstoffe.
[215]) Liechtenstein, Chem. Annal. v. Crell 1799 nach Wiesner.

III. Dicotylae.

a) Piperaceae.

1. Kawa-Kawaharz.

Kawa-Kawaharz wird aus der Wurzel der Piperazee Piper methysticum Forst. gewonnen, wo es sich in Sekretzellen der Rinde und der Markstrahlen findet. Durch Alkoholextraktion erhält man das Harz neben zwei kristallisierten Substanzen, dem ψ-Methystizin (Schmp. (126/127°) und dem Yangonin (Schmp. 153/154°)[216]). Diese an der Wirkung des Harzes unbeteiligten Stoffe werden bei 0° aus dem alkoholischen Extrakt ausgeschieden. Gelöst bleiben zwei Harze, die man durch Benzin trennen kann. Das benzinlösliche Harz wird als α-Harz, das unlösliche als β-Harz bezeichnet (s. a. D.R.P. 18 533 und 20 355). Das α-Harz ist gelb und schön kristallisiert, das β-Harz braun und zähflüssig.

Schübel[217]) konnte aus 500 g der Droge (Kawa-Kawa-Wurzel) 13 g α-Harz und 12 g β-Harz erhalten. Er bestimmte auch die Säure- und Verseifungszahl des Gesamt-)Harzes: S.Z. = 179,4; V.Z. = 215,4.

Durch Verseifung entsteht aus beiden Harzen die gleiche Kawasäure, der die Formel $C_{13}H_{12}O_2$ zugeschrieben wird, die auch Borsche und Roth[218]) gefunden haben, indem sie das Harz mit zehnprozentiger Natronlauge extrahierten. Aus der alkalischen Lösung kristallisierte das Natriumsalz aus, das mit Mineralsäure zersetzt wurde. Die freie Kawasäure hatte aus Methylalkohol umkristallisiert den Schmp. 164—165°. Bei der Vakuumdestillation zerfiel sie in CO_2 und Zinnamylazeton: $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CO . CH_3$.

Die Formel der Kawasäure stellt Schübel (a. a. O.) als $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CO . CH_2 . COOH$ dar. Seine Versuche, die synthetisch aus Zimtaldehyd und Dibromazetessigester oder Zimtaldehyd und Azetondikarbonsäure herzustellen, schlugen fehl. Er führt dies darauf zurück, daß die Bildung der konjugierten Doppelbindung neben der CO-Gruppe schwer vor sich geht oder daß Zerfallprodukte entstehen. Es wurden Säuren mit anderen chemischen und pharmakologischen Eigenschaften erhalten.

[216]) Nölting und Kopp, Riedels Berichte 1908.
[217]) Schübel, Arch. f. exper. Pathologie und Pharmakol. 1924, 250.
[218]) Borsche und Roth, Berichte 54, 2229.

Nach den folgenden neueren Untersuchungen sind aber augenscheinlich die Voraussetzungen Schübels nicht richtig.

Murayami fand die Formel der Kawasäure zu $C_{11}H_{10}O_4$ oder $C_{17}H_{18}O_6$, die Wirkung deutlich anästhesierend. Der Schmelzpunkt war 84/86°. Ferner wurde Desmethoxyangonin ($C_{14}H_{12}O_3$, Schmelzpunkt 133/134°) und Methystizinsäure ($C_{14}H_{14}O_3$, Schmelzpunkt 175°) gefunden. Murayama und Mayesa, sowie der erstere mit Shinozaki untersuchten die Kawasäure weiter und fanden die Formel $C_{15}H_{16}O_5$ mit einer Methoxylgruppe. Aus der Kawasäure wird durch Behandlung mit wäßrigem Kali bei 100° eine Verbindung $C_{14}H_{16}O_3$ oder, wahrscheinlich richtiger, $C_{14}H_{14}O_3$ erhalten, die mit der Kawasäure von Borsche und Roth (s. o.) identisch sein dürfte. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist 87°; $[\alpha]D^{20} = -40°$ (in zehnprozentiger alkoholischer Lösung).

Als Formel für die Kawasäure und die durch Alkali abgespaltene Verbindung geben Murayama und Shinozaki folgendes an:

Kawasäure: $C_6H_5.CH:CH.CH.O.CH.OCH_3$
CH_2-CO.CH.COOH

Für die abgespaltene Verbindung:

$C_6H_5 \cdot CH:CH.CH.O.CH.OCH_3$
$CH_2.CO-CH_2$

oder

$C_6H_5.CH:CH.O.C.OCH_3$
$CH_2.CO.CH$

Die Verwendung des Kawaharzes in der Medizin beruht auf seinen diuretischen und desinfizierenden Eigenschaften. Es beruhigt die Blasennerven und klärt schnell den Urin und wird besonders bei Zystitis und Gonorrhoe angewendet. Die Gonokokken sind besonders empfindlich gegen Kawaharz.

Kawaharz enthaltende Medikamente befinden sich unter verschiedenen Namen im Handel, wie Kawasantal, Gonosan usw.

Von Schübel[219]) wurde auch die Wirkung des Kawaharzes sehr genau bestimmt. Abgesehen von der lokalanästhetischen Wirkung war die Wirkung auf Nervensystem, Herz und Muskeln deutlich. Beim Menschen erzeugte Einnahme von Kawaharz stets Euphorie und Zunahme der Leistungsfähigkeit des Muskels. Die Wirkung trat nach eineinhalb bis eindreiviertel Stunden ein und dauerte zwei

219) Schübel, a. a. O. siehe auch
Hartwich, Die menschlichen Genußmittel, Tauchnitz 1912.
L. Lewin, Ueber Piper methysticum Hirschwald 1886.
Pomeranz in Riedels Berichten 1908.
Borsche und Gerhardt, Ber. 1904, 2902.

bis drei Stunden. Bei der Verdauung der Kawawurzel in vitro wirkten Speichel und Trypsin am stärksten, wobei sowohl die narkotische Wirkung, wie die Vergärbarkeit durch Hefe erheblich gesteigert wurde.

Schübel erklärt dies durch eine erhöhte Resorbierbarkeit infolge Abbaus der Stärke; das Harz wird nicht dabei verändert.

Schübel stellte auch (durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Kawasäure) deren Aethylester dar. Der Ester hatte pfefferartigen Geschmack, verursachte auf der Zunge starkes Brennen und rief nach einiger Zeit schwache Lokolanästhesie hervor. Er ist nach Konstitution und Wirkung dem Zinnamylakrylsäureester $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . COOCH_3$ verwandt.

Weiter wurde das Harz nach Verseifung und Abtrennung der Kawasäure im Vakuum destilliert. Hierbei ging bei 150/165° eine lichtgelbe, stark lichtbrechende viskose Flüssigkeit über. Die zweite Fraktion von 170—180° schied Kristalle aus. Es handelt sich um eine bei 51—53° schmelzende ungesättigte Säure. Am Frosch hat diese Substanz nur eine ganz minimale Wirkung gezeigt.

Das Oel der ersten Fraktion hatte schwach narkotische Wirkung und wirkte stark erregend auf Speichel- und Magendrüsen.

Die Kawa-Kawa-Pflanze wird von den Bewohnern der Südseeinseln östlich von Australien, besonders in Neu-Guinea, an hoch gelegenen sonnigen Aeckern und Abhängen angebaut. Früher waren zwei Drittel den Göttern des Unheils und des Schlafes geweiht. Unter genau vorgeschriebenen Zeremonien wird die Wurzel von gesunden jungen Mädchen oder Knaben gekaut und aus der wieder ausgespieenen Wurzel ein Getränk durch Gärung bereitet, das als Nationalgetränk und Opfergabe eine große Rolle spielt.

2. Kubebenharz.

Resina cubebarum acida (Kubebenharz, Kubebensäure) wird aus Kubeben gewonnen. Diese werden zunächst durch Wasserdampfdestillation von ätherischem Oel befreit, worauf man den eingedickten Destillationsrückstand mit Alkohol extrahiert. Der Extrakt wird nach Entfernung des Alkohols nochmals mit Wasserdampf behandelt und zur Abscheidung von fettem Oel in 60prozentigem Alkohol gelöst. Die Lösung läßt beim Abdunsten eine harzige Masse zurück, die aus Kubebin, Kubebensäure und indifferentem Harz besteht.

Das Harz wird mehrmals bei 50° mit starker Kalilauge digeriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei ein Niederschlag aus Kubebensäure und indifferentem Harz ausfällt. Diesen Niederschlag löst man im doppelten Gewicht Weingeist, fügt Chlorkalzium und soviel Ammoniak zu, daß die Lösung eben trübe wird. Innerhalb einiger Tage scheidet sich kubebensaurer Kalk ab. Man wäscht diesen nach dem Filtrieren mit Wasser, macht die Säure durch Salzsäure frei und trocknet sie über Schwefelsäure im Vakuum.

Die Kubebensäure stellt eine weiße harz- bis wachsartige, leicht erweichende Masse von Schmelzpunkt 56° dar; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und in warmen Alkali- und Ammoniaklösungen. Konz. Schwefelsäure löst mit purpur- bis karminroter Farbe. Die Lösung wird durch wenig Wasser kirschrot, durch viel Wasser entfärbt.

In Gaben von 0,2—1,0 wurde Kubebensäure als Mittel bei Gonorrhoe und Zystitis verwendet.

b) Moraceae.

Kautschukharze.

Tschirch rechnet die Milchsäfte der Kautschukpflanzen selbst zu den Harzen und weist ihnen eine besondere Klasse zu (Laktoresine). Genetisch ist das sehr wohl berechtigt. Sind ja doch die Unterschiede zwischen manchen Kautschuk enthaltenden Gummiharzen und den Kautschuksäften eigentlich nur quantitativer Art. Daß auch chemisch engere Beziehungen zwischen den Harzen und dem Kautschuk bestehen, wurde auf S. 4 ausgeführt. Indessen pflegt man den Kautschuk selbst nicht zu den Harzen zu rechnen und wir können auch in diesem Buche davon absehen, den Kautschuk und die ihm ähnlichen Produkte, wie Balata und dergl., zu besprechen.

Dagegen ist es wohl nützlich, einiges von den Kautschukharzen zu sagen. Zeitweise war das Interesse für Kautschukharze sehr groß; indessen scheint mangels geeigneter Verwendungszwecke, namentlich aber auch, weil die Entharzung des Kautschuks nicht in dem Maße durchgeführt wird, wie es zeitweise den Anschein hatte, das Interesse an diesen Produkten geschwunden zu sein. Da aber immerhin die Möglichkeit besteht, daß die Kautschukharze wieder einmal mehr in den Vordergrund rücken, so sei das Wichtigste über diese Produkte hier gesagt.

Die Kautschukharze werden bei der Azetonextraktion des Kautschuks als löslicher Anteil gewonnen.

A. Wagner[220]) untersuchte drei Kautschukharze, die von den Rheinischen Gummiwerken stammten, und zwar Kongokautschukharz, Madagaskarkautschukharz und Borneokautschukharz.

Der Geruch wird bei allen drei Harzen als angenehm kakaoähnlich beschrieben, am stärksten beim Kongo-, am schwächsten beim Borneokautschukharz[221]).

Die durch Lösen in heißem Azeton und Eindampfen der filtrierten Lösung gereinigten Harze waren braun; bei gewöhnlicher Temperatur waren sie halbfest, wurden aber in dünner Schicht spröde.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren folgende:

	Borneo	Madagaskar	Kongo
Alkohol	trüb lösl.	kalt trüb	löslich
Aether	löslich	löslich	„
Azeton	„	„	„
Benzol	„	„	„
Chloroform	„	„	„
Petroläther	trüb	„	„
Tetrachlorkohlenstoff	„	„	„
Schwefelkohlenstoff	„	„	„
Essigester	löslich	„	„
Dichlorhydrin	„	„	„
Nitrobenzol	„	„	„
Eisessig	„	„	„

Kongokautschukharz löste sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe und grüner Fluoreszenz auf. Nach einigen Tagen kristallisierten aus der Lösung rechteckige Blättchen aus.

Die Eisessiglösung färbte sich auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure etwas violett, beim Erhitzen violettbraun, beim Kochen erst weinrot, dann zwiebelrot. Die Eisessig-Lösung von Madagaskarkautschukharz färbte sich schon auf Zusatz der Schwefelsäure zwiebelrot, später schmutzigbraun.

Bei der Storch-Morawski-Reaktion entstand zuerst eine rötliche Färbung, die schnell über schmutzigbraun in ein schönes Saftgrün überging.

Vaubel und Diller[222]) teilen folgende Untersuchungsergebnisse von fünf Kautschukharzen mit:

---

[220]) A. Wagner, Farben-Ztg. 1907.

[221]) Verf. hat bei den ihm vorgekommenen Kautschukharzen entweder einen schwachen, etwas muffigen Geruch wahrgenommen oder auch einen stärkeren kautschukartigen, gelegentlich auch zimtähnlichen Geruch.

[222]) W. Vaubel und E. Diller, Farben-Ztg. 1912, 2109.

	Beschaffenheit	Schmp.	Asche	S.Z.	V.Z.	J.Z.	Spez. Drehung
I.	schmutzig gelb, zähe, undurchsichtig	121/125°	0,6 %	6,3	21,4	41,5	61,9°
II.	gelb bis dunkel gelbbraun, klar, durchsichtig, spröde	94/95°	0,54%	13,6	24,3	39,4	69,6°
III.	gelblich-weiß, pulverisiert, durchscheinend	90/94°	0,69%	3,3	19,4	37,8	60,2°
IV.	weiß, pulverisiert, undurchsichtig	122/124°	0,54%	3,2	20,6	34,7	64,3°
V.	grau, zähe, undurchsichtig	—	2,16%	10,8	20,0	20,2	—

Hinrichsen und Marcusson[223]) fanden die spez. Drehungen bei 26 Proben zwischen 11,7 und 63,5°, weiter bei:

	Kautschukharz aus				
	Dead Borneo	Para	Padang	Kassai	Guayule
J.Z.	30,6	118,0	87,1	107,0	49,1
Spez. Drehung	—	inaktiv	—	13,7 - 16,7	11,7

Die Menge der unverseifbaren Anteile war:

Dead Borneo	100,0 %
Kassai	92,6 %
Padang	90,2 %
Guayule	78,2 %
Kickxia	74,0 %
Kongo	56,6 %
Zeylon	20,8 %
Para	15,0 %
Guttapercha	83,6 %

Die verseifbaren Anteile waren optisch inaktiv. Das Fehlen von optischer Aktivität bei Zeylon- und Parakautschukharzen führen Hinrichsen und Marcusson auf die hohen Gehalte an verseifbaren Stoffen zurück.

Der unverseifbare Anteil des Pontianakkautschukharzes ist mehrfach genauer untersucht worden (Pontianak hat 70—80% Harz). Sack und Tollens[224]) hatten als Hauptbestandteil einen Alkohol isoliert, den sie Alstol nannten, ferner zwei Verbindungen, die sie als Alstonin und Isoalstonin bezeichneten. Cohen[225]) konnte die letzten beiden Verbindungen nicht bestätigen. Das Alstol wurde von ihm als Gemisch erkannt, aus dem er Lupeol und α- und β-Amyrin isolieren konnte. (Verf. möchte darauf hinweisen, daß derartige phytosterinartige Alkohole und besonders das Amyrin ein weit verbreiteter pflanzlicher Stoff zu sein scheinen und wohl noch in manchen Harzen entdeckt werden dürften.)

Eine Verwertung hat das Kautschukharz bisher nicht gefunden, wenigstens ist nichts darüber bekannt geworden.

---

223) Hinrichsen und Marcusson, Ztschr. ang. Ch. 1910, 29; 1911, 725.
224) Sack und Tollens, Ber. 1904, 4110.
225) N. H. Cohen, Arch. Pharm. 1907, 236; 1908, 520.

In der Lackfabrikation hat es keinen Eingang finden können, da die Lösungen nach einiger Zeit das Harz mehr oder weniger vollständig wieder ausschieden oder gelatinierten. Zwar war die chemische Versuchsanstalt Berlin anderer Ansicht, doch dürften deren Versuche nicht die Feuerprobe technischer Verwendung bestanden haben. Die Harze, die Verf. in die Hand bekam, eigneten sich wenigstens nicht zur Herstellung von Lacken.

c) Beriberidaceae.

Podophyllumharz.

Resina Podophyllii wird aus der Wurzel von Podophyllum peltatum Willd. gewonnen. Die Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen und das Harz mit Wasser ausgefällt. Nach dem Britischen Arzneibuch werden 400 g Rhizom mit 1500 ccm 90prozentigem Alkohol extrahiert. Nach dem amerikanischen Arzneibuch werden 1000 g Rhizom mit 91prozentigem Weingeist bis zu einem Volumen von 1600 ccm perkoliert. Der Weingeist wird dann nach dem britischen Arzneibuch abdestilliert und der Rückstand in die dreifache Menge Wasser gegossen, das mit $^1/_{24}$ seines Gewichtes an Salzsäure versetzt ist, während das amerikanische Arzneibuch den Rückstand in eine auf $+ 10^0$ gekühlte Mischung von 10 ccm Salzsäure und 1000 ccm Wasser gießen läßt.

Das Harz (Podophyllin) soll nach dem D.A.B. VI nicht mehr als 0,5% Asche enthalten und in 100 Teilen Ammoniak klar löslich sein. Aus der alkoholischen Lösung fallen beim Neutralisieren Flocken aus, ebenso beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser. Mit Wasser geschüttelt gibt es ein bitter schmeckendes Filtrat, das Lakmuspapier nicht verändert, durch Eisenchlorid braun und durch Bleiessig gelb gefärbt und opalisierend wird; allmählich findet Abscheidung von rotgelben Flocken statt.

Das Harz greift heftig die Schleimhäute an und reizt die Haut. Das Podophyllin wirkt in kleinen Dosen (0,05 bis 0,1 g) purgierend, in starken Dosen drastisch mit Brechreiz. Größte Einzelgabe 0,1 g, größte Tagesgabe 0,3 g. Es wird auch als Anthelminticum verwendet.

Resina Cimifugae wird aus der Wurzel von Actaea racemosa L. (Ranunculaceе) in derselben Weise wie das Podophyllin gewonnen. Es wird als Antipyreticum und als Mittel gegen Asthma und Brustleiden empfohlen. Es soll in der Wirkung der Digitalis nahe stehen.

d) Hamamelidaceae.

Styrax.

Die Stammpflanze des Styrax oder Storax wurde von Hanbury[226]) sichergestellt und als Liquidambar orientalis erkannt. Das Exkret ist nach den Untersuchungen von J. Moeller[227]) rein pathologischer Natur, da sich in normalen Bäumen (die übrigens eine Höhe bis zu 14 m erreichen), außer im Mark, weder im Holz noch in der Rinde Sekretbehälter nachweisen lassen. Dagegen scheint auch die geringste Verletzung bereits Harzbildung hervorzurufen. Weiter ergab sich, daß die Harzbildung nur im jungen Holze, nicht in der Rinde, vor sich geht. Die Anlage der Harzgänge erfolgt anfangs schizogen, um sich dann lysigen fortzusetzen.

Gewinnung. Nach dem soeben Gesagten dient hauptsächlich das junge Holz zur Balsamgewinnung. Ganz wertlos ist die Rinde nicht, da auch in sie vom Holz aus etwas Harz eindringt. Die Gewinnung wird in verschiedener Weise von Hanbury und von J. Moeller (von diesem nach Angaben von H. Massopust, Triest, und A. Casilli, Rhodus) beschrieben. Die Angaben stimmen aber insofern überein, als die ältere Rinde abgenommen und die junge dann zusammen mit dem Splintholz abgeschält wird, und zwar vollkommen, so daß der Baum ganz entblößt ist. Der Baum wird dann gefällt und erneuert sich durch Stockausschlag.

Splintholz und Rinde werden gebündelt, durch Kochen mit Wasser erweicht und in Säcken aus Ziegenhaaren gepreßt. Der ausgepreßte Balsam wird zusammen mit dem schmutzig rötlichen Wasser in Fässer gefüllt, wo man ihn absetzen läßt. Bis zu ein Fünftel des Fasses bleibt mit Wasser gefüllt, damit der Balsam weich bleibt und sein Aroma behält. Erst vor dem Verkaufe wird das Wasser abgelassen und der Balsam zur möglichsten Entfernung des Wassers geknetet. Der Preßrückstand wird zur Gewinnung von Storax calamitus benutzt und zu Räucherzwekken verwendet.

Die Gewinnung findet ausschließlich in der kleinasiatischen Landschaft Karien, im Distrikt Mutesche, besonders bei Budrun (dem alten Halikarnassos), bei Melasso, Giova, Ulla und Mugkla, dem Mittelpunkt der Gewinnung, statt[228]).

[226]) Hanbury, Pharm. Journ. and Transact, 1857.
[227]) J. Moeller, Ztschr. d. allgem. österr. Apoth. Vereins 1896, Nr. 1/3.
[228]) Scherzer, „Smyrna" Wien 1873, nach Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, 1914, Bd. I., 396.

Styrax liquidus.

Die beschriebene Gewinnung liefert den flüssigen Styrax oder Styrax liquidus des Handels.

Dieser stellt frisch eine trübe, zähe Masse von grauer bis brauner Farbe dar, die einen angenehmen benzoeähnlichen Geruch aufweist. Beim Aufbewahren wird die Masse zäher, nimmt an Wohlgeruch zu und erscheint schließlich makroskopisch homogen als eine braune, bisweilen etwas grünliche Substanz. Unter dem Mikroskop sind jedoch Balsamkügelchen, Zimtsäurekristalle und Gewebereste zu erkennen. Bei vorsichtigem Erwärmen eines Tropfens auf dem Objektträger und raschem Abkühlen kann man das Styrazin (s. u.) in Form von Nädelchen kristallisieren lassen, wobei die Zimtsäure in Tafeln oder prismatischen Kristallen erscheint. Auch bei älterem Balsam, der die Balsamkügelchen nicht mehr erkennen läßt, kann man auf diese Weise das Styrazin und die Zimtsäure zur Anschauung bringen.

Die Dichte des Styrax liquidus liegt etwa zwischen 1,112 und 1,115. In Alkohol (96prozentig) ist der flüssige Styrax fast völlig löslich (s. auch unten bei „Kennzahlen und Untersuchung"). Auch in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist der Balsam bis auf das Wasser gut löslich, dagegen in Petroläther nur teilweise.

Chemische Zusammensetzung. Die Zusammensetzung des Styrax schwankt sehr stark. Die den Untersuchungen von Tschirch entnommenen, hier angegebenen Zahlen können daher, soweit die Mengenverhältnisse in Frage kommen, nur als ein Anhaltspunkt angesehen werden.

Der Hauptbestandteil ist Zimtsäure, die Tschirch bei einem 14% Wasser enthaltenden Styrax zu 47% fand und zwar zur Hälfte in freiem Zustande, zur Hälfte als Ester. Von diesen Estern waren rund 22% aromatische Zimtsäureester und zwar etwa in gleicher Menge Zimtsäurezinnamylester (Styrazin)[229], $C_6H_5 . CH : CH . CO . O . CH_2 . CH : CH . C_6H_5$, und Zimtsäurephenylpropylester $C_6H_5 . CH : CH . CO . O . (CH_2)_3 . C_6H_5$. Ein anderer Teil der gebundenen Zimtsäure war in Form des Storesins, vorhanden, eines Esters der Zimtsäure mit einem Harzalkohol, dem Storesinol, dessen Formel von Tschirch zu $C_{16}H_{25}O . OH$ angegeben wird

---

[229]) Styrazin wurde zuerst von Bonastre, Journ. de Pharm. 1827, 149; 1831, 338. Zimtsäurephenylpropylester von Miller (Lieb. Ann. 1877, 184) entdeckt. Letzterer fand auch Zimtsäureäthylester. Bonastre fand Styrol.

und der ein Isomeres des Benzoresinols sein soll[230]). Das Storesinol war ein weißes geruchloses Pulver mit Schmp. 156–161°. In geringen Mengen wurde auch (zusammen 2%) Styrol und Vanillin gefunden[231]). Von Liebermann[232]) wurde auch Isozimtsäure nachgewiesen. Bei der Destillation mit Wasserdampf gehen 0,5%, mit gespanntem Wasserdampf ca. 1% eines hellgelben bis dunkelbraunen Oels über (d = 0,89 – 1,1; [α]D = –3 bis –38°). Es destilliert unter teilweiser Zersetzung zwischen 150—300° und hinterläßt einen zimtsäurehaltigen Rückstand. Als Bestandteile wurden Styrol, sowie Zimtsäureester des Aethyl-, Benzyl-, Phenylpropyl- und Zimtalkohols nachgewiesen[233]), ferner eine die optische Aktivität bedingende Substanz „Styrokamphen" $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$[234]).

Es sei noch erwähnt, daß Mylius[235]) angibt, in dem petrolätherlöslichen Teil eine bei 350° schmelzende kristallisierenden Verbindung „Styrogenin", $C_{20}H_{40}O_{8}$, gefunden zu haben.

M. Henze[236]) fand im Styrax freie Koniferenharzsäuren; Tschirch[237]) führt dies aber auf Vorhandensein von Verunreinigungen zurück. Auch van Italie und Lemkes[238]) bestreiten den Befund von Henze, nach dessen Methode sie in einem Styrax vergeblich nach Koniferenharzsäuren suchten.

Eine andere Sorte Styrax, die aber nur zu technischen Zwecken Verwendung findet und seltener anzutreffen ist, ist der gemeine Storax (Styrax calamitus)[239]). Dieser ist ein Kunstprodukt, das aus den Preßrückständen bereitet wird, die bei der Gewinnung des flüssigen Styrax zurückbleiben. Diese Abfälle enthalten immerhin noch etwa 50% Balsam; sie werden vielfach noch mit einem Drittel ihres Gewichtes an Storax, meistens geringen Sorten gemischt und auch noch mit Zusätzen von anderen wohlriechenden Rinden oder Harzen, z. B. Weihrauch versehen und dann erhitzt, bis die Farbe braun geworden ist.

---

230) Storesin wurde ebenfalls von Miller gefunden, jedoch erhielt dieser zwei Produkte, die er als α- und β-Storesin bezeichnete, die aber nach Tschirch nur verschieden weitgehende Verseifungsstadien des einheitlichen Storesins darstellen.
231) K. Dieterich, Chem. Rev. 1897, 48.
232) C. Liebermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 1890, 155.
233) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele, S. 546.
234) van't Hoff, Ber. 1876, 5.
235) Mylius, ebenda 1882, 945.
236) M. Henze, Ber. 49, 1622.
237) Tschirch, Schweiz. Apoth. Ztg. 1919, 351.
238) van Italie und Lemkes, Pharm. Weekbl. 1918, 142.
239) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs (1914), I, 405.

Der gemeine Storax bildet braune erdige Massen von storaxartigem, oft etwas dumpfen Geruch. Die Gewebereste sind unter dem Mikroskop nicht unmittelbar zu erkennen, doch wird die Struktur deutlich, wenn man erst mit Alkohol und dann mit verdünnter Chromsäure, die etwas Schwefelsäure enthält, behandelt.

Der amerikanische Storax, der die Grundlage der bekannten Kauharze (sweet gum) bildet, stammt von Liquidambar styraciflu um. Er ähnelt außerordentlich dem eigentlichen Storax. Auch die chemische Untersuchung, die vornehmlich von Miller[240]) und Tschirch[241]) vorgenommen wurde, ergab mit unwesentlichen Abweichungen die gleichen Bestandteile in gleichen Mengenverhältnissen. Der Harzalkohol, den Tschirch[242]) „Styresinol" nennt, hat die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ und ist nach ihm isomer mit dem „Storesinol". Der Aethyl- und Benzylester der Zimtsäure konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, dagegen fand Tschirch auch Styrol und Vanillin (zusammen 2%). Das mit Wasserdampf destillierte Oel ist im Gegensatz zu dem Oel des asiatischen Storax nach Bonastre rechtsdrehend; $[\alpha]D$ = ca. + 16°.

Nach Watermeyer[243]) war die Ausbeute an gereinigtem Balsam aus einem Hondurasbalsam 85%. Der gereinigte Balsam hatte die Säurezahl 41, die Verseifungszahl 179 und war reich an aromatischen Bestandteilen, daher wertvoller als der asiatische Balsam.

Der Hondurasbalsam, der nach Tschirch auch fälschlich als „weißer Perubalsam" bezeichnet wird, enthielt nach Tschirch und Weidmüller[244]) als Hauptbestandteil ein dem Styrazin ähnliches Resin der Zimtsäure und eines dem Storesinol isomeren Honduresinols.

Auch der Zimtsäureester des Zimtalkohols wurde isoliert, sowie der Zimtsäureester des Phenylpropylalkohols. Das „Zinnamein" eines hellen Hondurasbalsams enthielt außer diesen Verbindungen noch Kohlenwasserstoffe der Formel C_8H_8, C_8H_{10} und C_9H_{12} und dasjenige eines dunklen Hondurasbalsams einen zweiwertigen kristallisierenden Alkohol (Schmp. 42,5°), das Hondurol, $C_{17}H_{14}(OH)_2$.

Genauere Angaben über Hondurasbalsam macht die Firma Schimmel & Co.[245]). Der Balsam wird in ausgedehnten Waldungen von Liquidambar styraciflu um L. von den Eingeborenen schon seit Jahrhunderten gewon-

[240]) Miller, Arch. Pharm. 1882, 648.
[241]) Tschirch und van Itallie, Arch. Pharm. 1901, 532.
[242]) Tschirch und Burchhardt, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, Nr. 18.
[243]) Watermeyer, Amer. Parfumer 14, 161.
[244]) Tschirch u. J. O. Weidmüller, Arch. Pharm. 1910, 422.
[245]) Schimmel & Co., Jahresbericht 1921, 78.

nen. Das Zentrum der Gewinnung ist jetzt Santa Barbara. Von dort wird der Styrax als „Liquidambar“ oder einfach als „Balsam“ über den Hafen Puerto Cortés in den Verkehr gebracht.

Ein von der genannten Firma bezogenes Quantum hatte folgende Kennzahlen nach dem Entwässern und Filtrieren:

d_{15}	1,002
$[\alpha]_D$	+1° 10′
n_D^{20}	1,5443
S. Z.	1,8
D. Z.	8,4

Das Oel destillierte bei 4 mm zwischen 23° und 111°.

Wie die Azetylierung ergibt, besteht das Oel hauptsächlich aus Alkoholen, doch konnte aus den niedrig siedenden Fraktionen Styrol isoliert werden.

Die um 118—121° (5 mm) siedenden Anteile des Oeles erstarrten und bestanden aus dem bei 33° schmelzenden Zimtalkohol, der sich auch reichlich in der um 95—118° siedenden Fraktion (5 mm) neben Phenylpropylalkohol fand.

Es ist anzunehmen, daß „amerikanischer“ und „Honduras“-Styrax ein und dasselbe Produkt von Liquidambar styraciflum gewesen sind.

Das Zinnamein hat nach Schimmel u. Co. schwache Rechtsdrehung, bis + 2,5°.

Tsuchihashi und Tasaki[246]) haben zwei Proben von Styrax von Liquidambar formosana Hance genauer untersucht und folgende Resultate gewonnen:

Beschaffenheit	a fest	b halbfest, zähflüssig
Mit Wasserdampf flüchtig............	1,4 %	8,0 %
Asche	0,9 %	0,1 %
In Aether und Alkohol löslich	93,4 %	82,7 %
In Aether und Alkohol unlöslich ..	5,7 %	17,2 %
S. Z.	43,5 %	84,2 %
V. Z.	95,4 %	101,5 %

a enthielt keine Zimtsäure, aber einen Harzalkohol, Schmp. 155—161° $[\alpha]D = + 53°$, wahrscheinlich identisch mit Tschirchs Styresinol. In b wurden 16% Zimtsäure, ferner noch Zimtalkohol und Borneol gefunden.

Anwendung des Styrax. Der heutige flüssige Styrax ist wahrscheinlich erst im 17. Jahrhundert nach Europa gekommen und dann dem Arzneischatz einverleibt worden. Der Styrax der Alten, der schon von Theophrast und Herodot erwähnt wird, ist nach Wiesner zweifellos ein von Styrax offizinalis herrührendes festes harziges Produkt gewesen.

---

[246]) Tsuchihashi und Tasaki, Pharm. Zentralhalle 1920, 278.

Die heutige Verwendung ist die pharmazeutische gegen Hauterkrankungen in ähnlichen Fällen, wie der Perubalsam, ferner in der Parfümerie und auch zur Herstellung von Räucherkerzen und dergl.

Kennzahlen und Untersuchung. Die von K. Dieterich gefundenen Werte sind nahezu die einzigen, die an sicherem Material und außerdem an der Gesamtdroge bestimmt sind. Dieterich zeigte auch, daß die Untersuchung des alkoholischen Extraktes, die früher vorgenommen wurde, unzuverlässig ist und bei Berücksichtigung der Extraktmenge auch keinen Schluß auf die Werte bei dem ursprünglichen Harz zulassen.

K. Dieterich fand: Wassergehalt: 26—41%.

	in wasserhaltige Droge	berechnet auf wasserfreie Droge
Alkohollöslich ...	57—66% (65/77)	89—100% (89/99)
Alkoholunlösl. ...	1,5—2,6% (1,7/7)	2—4% (2,5/10)
S.Z d.	59—71% (38/72	87—96% (55/106)
V.Z. k.	104—135% (112/188)	145—200% (170/233)
D.Z.	35—75% (48/110)	50—110% (72—142)

Die zahlreichen von Dieterich untersuchten Handelssorten ergaben aber z. T. ganz andere Werte, woraus er schließt, daß fast alle Handelswaren verfälscht, unecht oder minderwertig sind. Jedoch will er nicht den Schluß daraus ziehen, daß die für reine Produkte gefundenen Werte nun auch zur Norm erhoben werden, da sonst fast alle Handelswaren boykottiert werden müßten. Als Kompromißwerte schlägt er folgende Grenzen vor:

Wasser: nicht über 30%.
Asche: nicht über 1%.
Alkohollöslicher Anteil: nicht unter 60%.
Alkoholunlöslicher Anteil: nicht über 3%.
S.Z.d. 55—75.
V.Z.k. 100—140.
D.Z. 35—75.

Die Methodik ist die folgende:

Wasser-Verlust bei 100°: Trocknen von 2 g im Trokkenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

Alkohollösliches und Alkoholunlösliches: 10 g werden in einem kleinen Becherglas unter Erwärmen in 100 ccm Alkohol (96prozentig) gelöst, durch ein gewogenes Filter in eine Porzellanschale filtriert und mit 50 ccm heißem Alkohol nachgewaschen. Mit der Porzellanschale wägt man einen kleinen beim Eindampfen des Extraktes zum Umrühren dienenden Glasstab. Man dampft ab, indem man die Schale in einer größeren, mit heißem Wasser gefüllten Schale schwimmen läßt. Diese setzt man auf ein Wasserbad (um das Ueberkriechen zu vermeiden. Der bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Extrakt stellt das Alkohollösliche dar. Das Unlösliche kann nach dem Trocknen des Filters bestimmt werden.

Verseifungszahl, kalt (V.Z.k.). ca. 1 g Styrax wird in einer Flasche mit Glasstöpsel mit 20 ccm n/2-alkoholischer Kalilauge und 50 ccm Benzin (d = 0,70) übergossen und 24 Stunden stehen gelassen, worauf mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert wird.

Styrax ist nicht mehr offizinell. Die Anforderungen des D.A.B. V waren strenger, als die von Dieterich vorgeschlagenen Werte, sie stellen annähernd Mittelwerte der früheren noch höheren Anforderungen dar, die sich nicht durchführen ließen.

Das D. A. B. V verlangte einen Mindestgehalt an Alkoholunlöslichem von 65%. Der Alkoholextrakt sollte sich fast völlig in Benzol, aber nur teilweise in Benzin lösen. Das Alkoholunlösliche sollte maximal 2,5% betragen. Wenn roher Styrax mit wenig Wasser gekocht und das Wasser heiß abfiltriert wird, dann sollten sich nach Erkalten aus dem Filtrat kleine Kriställchen ausscheiden und beim Erhitzen der Lösung mit Kaliumpermanganat sollte Geruch nach Bittermandelöl auftreten.

Gereinigter Styrax. (Styrax depuratus.) Auch hier sind die Unterschiede zwischen den Produkten, die Dieterich aus authentischen Harzen erhielt, und den Handelswaren sehr bemerkenswert und noch erheblicher als beim rohen Styrax. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß K. Dieterich mit Aether extrahiert, während die Handelswaren wohl, wie nach dem D.A.B., mit Alkohol gewonnen waren.

Hier seien die Resultate wiedergegeben. Die in Klammern stehenden Zahlen sind die Ergebnisse der Untersuchung von Handelswaren, die anderen diejenigen von selbst hergestellten Produkten.

	Wasserhaltige Droge	Wasserfreie Droge
Wasser	15%	
Asche	0,03 % (0,01—0,5)	(0,04 (0,01/0,5)
S.Z. d.	86—89 (60—95)	102—105 (63/105)
V.Z. k.	138—141 (148/193)	163—166 (181/209)
D.Z.	52 (54/129)	62 (66/137)

Unter den gleichen Gesichtspunkten, wie bei dem rohen Styrax, stellt K. Dieterich folgende Kompromißgrenzzahlen auf:

Wasser: maximal 15%.
Asche: maximal 0,5%.
S.Z.d. 70—90.
V.Z.k. 135—180.
D.Z. 50—120.

Das D.A.B. V. verlangte, daß Styrax depuratus eine braune, in dünner Schicht durchsichtige Masse von der Konsistenz eines dicken Extraktes ist, der sich klar in einem Teil Weingeist und fast völlig in Aether, Schwefelkohlen-

stoff und Benzol, nur teilweise in Petroleumbenzin löst. Die gesättigte alkoholische Lösung trübt sich auf Zusatz von mehr Alkohol. Verhalten beim Auskochen mit Wasser, wie beim rohen Styrax. Trockenverlust maximal 10%.

Die britische Pharmakopoe fordert völlige Löslichkeit in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff. Aschengehalt unter 1%; Dichte 1,109—1,114 bei 100°; S.Z. = 60—90; V.Z. = 100—146.

Nach Bohrisch[247]) versagt oft die Reaktion des D.A.B. V., auch dann, wenn viel Zimtsäure zugegen ist. Man soll nach ihm besser das Filtrat erst zur Trockne verdampfen und den Rückstand mit verd. Schwefelsäure und 5 ccm Permanganatlösung (1 : 1000) erwärmen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes erwärmt Bohrisch den Styrax bis zur Dünnflüssigkeit, gießt, ohne die Wand zu berühren, in einen genau geteilten und gewogenen Meßzylinder (25 ccm Inhalt), liest nach Einstellen der Temperatur auf 15° das Volumen ab und wägt. Die in der Literatur zu findenden Zahlen 1,059—1,063 dürften kaum zuverlässig sein.

Die Farbe soll kräftig braun sein, bei gelbbrauner oder gelber Farbe liegt nach Bohrisch Verdacht auf Verfälschung vor. Der Geruch soll an Benzoe erinnern. Nach Zimtöl riechender Styrax depuratus ist parfümiert worden und verdächtig.

Für Säure- und Verseifungszahl benutzt Bohrisch die Methode von K. Dieterich, dessen Grenzwerte er für reichlich weit gezogen erklärt, ohne indessen andere anzugeben. Für wertvoll hält Bohrisch ferner die Bestimmung des Petrolätherlöslichen, für die er folgende Ausführungsweise angibt:

5 g gereinigter Styrax werden in einem innen rauhen Porzellanmörser mit 5 g gereinigtem Seesand verrieben und mit 20 ccm Petroläther übergossen, sorgfältig durchgeknetet und nach kurzem Stehenlassen vorsichtig abgegossen. Die Behandlung mit Petroläther wird noch viermal wiederholt, die vereinigten Extrakte länger stehen gelassen, filtriert, abgedampft und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Rückstand ist bei reinem Styrax hellgelb, sehr dickflüssig, von angenehmem Geruch und stark lichtbrechend. Größere Mengen von Kolophonium machen sich durch die dunklere Farbe bemerkbar und dadurch, daß die Masse nicht mehr fließt.

Nach C. Ahrens geben echte Styraxe rund 37—48% Petrolätherextrakt mit S.Z. 36—63 und V.Z. 194—199. Verfälschte Proben hatten höhere Extrakte mit höheren Säurezahlen und niedrigeren Verseifungszahlen. Ahrens hatte übrigens nur rohe Styraxe untersucht. Gereinigte Sorten dürften wohl etwas andere Zahlen ergeben.

[247]) P. Bohrisch, Arch. Pharm. 1925, 359.

Der Zimtsäuregehalt wird nach Hill und Cocking bestimmt:

2,5 g Styrax werden mit 25 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge am Rückflußkühler gekocht (1 Stunde). Dann wird der Alkohol verdampft, der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 20 ccm Aether ausgeschüttelt. Der abgetrennte Aether wird dreimal mit je 5 ccm Wasser gewaschen, die wäßrigen Lösungen werden vereinigt. Diese werden dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; das Gemisch von Zimtsäure und Harzsäure wird mit Aether extrahiert (viermal). Die ätherische Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit 100 ccm Wasser 15 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Die heiß filtrierte Lösung wird auf 15° gekühlt und die ausgeschiedene Zimtsäure auf gewogenem Filter filtriert. Das Filtrat wird nochmals extrahiert, bis keine Zimtsäure mehr erhalten wird. Zu dem ermittelten Gewicht addiert man noch wegen der Wasserlöslichkeit der Zimtsäure 0,03 g hinzu.

Hill und Cocking fanden so bei fünf echten Proben von Storax depuratus 21,6—30,7% Zimtsäure.

Nach Bohrisch kann man aus einem hinreichenden Gehalt an Zimtsäure noch keinen Schluß ziehen, da es leicht ist, bei Verfälschungen den Zimtsäuregehalt zu ergänzen. Umgekehrt könne man auch aus einem niedrigen Gehalt keinen Schluß ziehen, da man die Ansicht Dieterichs berücksichtigen müsse, daß beim Lagern der Gehalt an Zimtsäure durch Umlagerung derselben zurückgeht. Ob diese Annahme begründet ist, steht noch dahin. Bei ungewöhnlich niedrigen Gehalten an Zimtsäure (rund 5%), wie sie Bohrisch[248]) gelegentlich feststellte, sei allerdings der Verdacht auf Verfälschung gegeben.

e) Leguminosae.

1. Caesalpinoideae.

α. Kopaivabalsam.

Die Kopaivabalsame stammen von Kopaifera-Arten. Von vielen Sorten des Kopaivabalsams ist die Stammpflanze nicht genau bekannt. Als sicher sieht Wiesner an, daß der Marakaibobalsam aus Venezuela, wie Ernst[249]) angibt, von Copaifera Jacquinii gewonnen wird. Die Hauptmenge der Handelsware soll von Copaifera Langsdorfii herrühren. Auch Copaifera coriacea, Copaifera guyanensis u.a.m. werden angeführt. Copaifera Jacquinii und Langsdorfii werden auch im D.A.B. VI als Stammpflanzen genannt.

---

[248]) P. Bohrisch, Pharm. Zentralhalle 1920, 335, 342.
[249]) Ernst, La Exposicion nacion. d. Venezuela, Caracas 1886, 271

Die Harzgänge durchziehen die Bäume in ihrer ganzen Länge und erreichen einen Durchmesser bis zu 2 cm. Sie sind rein lysigener Natur. Die Harzbildung beginnt im Zellinhalt und schreitet nach außen fort. Am längsten bleibt die Interzellularsubstanz erhalten, aber auch diese fällt schließlich der Auflösung anheim.

Gewinnung. In die Bäume, die eine Höhe bis zu etwa 6—7 m erreichen, werden Höhlungen durch das weiße Splintholz bis in das rötliche Kernholz hinein geschlagen. Bald nach dem Anschneiden strömt der Balsam heraus. Das Hervorquellen geschieht ruckweise. In den Pausen hört man ein gurgelndes Geräusch, das angeblich durch das Platzen der Balsamgänge hervorgerufen wird. Ein Baum soll bis zu 50 l Balsam ergeben[250]).

Aeußere Eigenschaften. Man unterscheidet im Handel dünn- und dickflüssigen Kopaivabalsam. Als Hauptvertreter der dünnflüssigen Arten ist der Parabalsam (oder Maranhaobalsam) anzusehen, als das Prototyp der dickflüssigen der offizinelle Marakaibobalsam (Venezuelabalsam).

Der Marakaibobalsam ist eine dickliche, goldgelbe bis bräunliche Flüssigkeit von spezifischem, aromatischem Geruch und scharfem bitterem Geschmack. Die Dichte ist etwa 0,98—0,99.

Der dünnflüssige Parabalsam ist ursprünglich sehr hell, wird aber beim Aufbewahren dunkler. Der Geruch und Geschmack weicht nicht erheblich von dem des Marakaibobalsams ab. Nach Pelletier[251]) scheiden sich bei alten Parabalsamen harzige Massen am Boden ab, die Kristalle enthalten (sechsseitige Tafeln und Prismen).

Die Dichte schwankt nach dem wechselnden Gehalt an ätherischem Oel recht erheblich, etwa zwischen 0,92 bis 0,98, nach K. Dieterich zwischen 0,95—0,97.

Chemische Zusammensetzung. Die Kopaivabalsame enthalten erhebliche Mengen von ätherischem Oel, Marakaibobalsam ca. 40%, Parabalsam etwa 60—90%. Von anderen Sorten finden sich noch Angaben über Angustorabalsam (ebenso), Karthagenabalsam (ca. 50%). In einem Surinambalsam fand Tschirch 78% Oel.

Das ätherische Oel scheint bei allen Balsamen das gleiche zu sein, allerdings ist das Oel noch wenig untersucht worden. Nach Gildemeister und Hoffmann[252]) stellt das ätherische Oel eine schwächer oder stärker gelbliche Flüssigkeit dar, die den charakteristischen Geruch des Bal-

[250]) R. Croß, Botan. Jahresbericht 1877, 835, nach Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs.
[251]) Pelletier, J. de Pharm. 6, 315.
[252]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele, 1899, 882.

sams aufweist und einen bitteren kratzenden Geschmack hat. Die Dichte liegt bei 0,91—0,92. Die spezifische Drehung $[\alpha]D$ ist —7 bis —35°. Nach Kleinmichel[253]) kann ein Balsam dann als anormal oder verfälscht angesehen werden, wenn das bei der Wasserdampfdestillation übergehende Oel eine geringere Drehung als — 2,5° hat.

Die Siedegrenzen des Kopaivabalsamöles sind etwa 250—275°. Von absolutem Alkohol wird es restlos, von 90prozentigem nicht mehr vollständig gelöst. An Bestandteilen wurde bisher sicher Karyophyllen ($C_{15}H_{24}$) ermittelt; im Surinambalsamöl fand Tschirch (a. a. O.) Sesquiterpene nicht genau bekannter Art. Eines derselben (Kopaen) ist trizyklisch, geht aber in das bizyklische Kadinen über. Außerdem fand Tschirch 1-Kadinen.

Das Kopaivabalsamöl wird in der amerikanischen und britischen Pharmakopoe angeführt. Es soll nach der ersteren eine Dichte von 0,89—0,91, nach letzterer von 0,90 bis 0,91 haben. Das Parabalsamöl soll zum Unterschied gegen die Oele afrikanischer Balsame unbekannten Ursprungs im gleichen Volumen absoluten Alkohols löslich sein.

Das Harz der Kopaivabalsame besteht im wesentlichen aus Harzsäuren und Resenen. Die Harzsäuren konnten zu einem geringen Teile kristallisiert erhalten werden, ohne daß aber eine exakte Reinigung und Untersuchung möglich war.

Eine kristallisierte Säure wurde von ihrem Entdecker Schweitzer[254]) Kopaivasäure genannt. Nach Rose[255]) hat sie die Formel $C_{10}H_{32}O_2$. Aus Marakaibobalsam erhielt Strauß[256]) eine kristallisierende Säure, die er Metakopaivasäure nannte und der er die Formel $C_{22}H_{34}O_4$ zuschrieb. Tschirch und Keto[257]) fanden im Bodensatz eines Marakaibobalsams eine bei 89—90° schmelzende kristallisierte Harzsäure, der sie den Namen β-Metakopaivasäure und die Formel $C_{22}H_{32}O_4$ gaben. In einer geringen Menge (1—1,5%) wurde von den gleichen Autoren auch in einem Parabalsam und in einem Illurinbalsam (afrikanischem Kopaivabalsam) in einer Menge von 2—3% eine kristallisierende Illurinsäure vom Schmp. 128—129° und der Formel $C_{20}H_{28}O_3$ gefunden.

Außer diesen aus dem Bodensatz isolierten Säuren konnten Tschirch und Keto (a. a. O.) aus Parabalsam noch zwei kristallisierte Säuren darstellen. Die eine kri-

---

[253]) Kleinmichel, Riedels Archiv 1914, 65.
[254]) Schweitzer, Pogg. Ann. 1829, 488; 1831, 172.
[255]) H. Rose, ebenda, 1834, 36.
[256]) Strauß, ebenda, 1865, 148.
[257]) Tschirch und Keto, Arch. Pharm., 1901, 548.

stallisierte aus dem mit Ammonkarbonatlösung aus der ätherischen Lösung des Balsams gewonnenen Teil aus und wird als Parakopaivasäure beschrieben: Schmp. 145 bis 148°, Formel $C_{20}H_{32}O_3$. Aus der mit Ammonkarbonat extrahierten ätherischen Lösung konnte weiter ein Anteil durch Sodalösung ausgeschüttelt werden, aus dem wieder eine kristallisierte Säure erhalten wurde. Sie erhielt den Namen Homoparakopaivasäure; ihr Schmelzpunkt ist mit 111—112° und die Formel zu $C_{18}H_{28}O_3$ angegeben.

Tschirchs Illurin- und β-Metakopaivasäure gaben bei der Liebermannschen Reaktion (Storch-Morawski-Reaktion) erst braune, dann bläuliche, endlich dauernde grüne Färbung.

Folgende Uebersicht zeigt die wichtigsten ermittelten Bestandteile von Para- und Marakaibobalsam:

Marakaibobalsam

Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$, Schmelzpunkt 128 bis 129° (1—1½%).
β-Metakopaivasäure, $C_{22}H_{32}O_4$, Schmelzp. 89—90°.
Amorphe Harzsäuren.
Resene, löslich in ätherischem Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff.
In Petroläther unlöslicher Rückstand (2—3%), der die grüne Fluoreszenz des Balsams bedingt.

Parakopaivabalsam.

Parakopaivasäure, $C_{20}H_{32}O_3$, Schmelzp. 145—148°.
Homoparakopaivasäure, $C_{18}H_{28}O_3$, Schmelzpunkt 111—112°.
Amorphe Harzsäuren.
Alkohollösliches Resen.
Alkoholunlösliches Resen.
Oxykopaivasäure, $C_{22}H_{34}O_3$.

In einem Surinamkopaivabalsam wurde von Tschirch ferner die Schweitzersche Kopaivasäure ($C_{10}H_{32}O_2$, Schmp. 116—117°) gefunden, sowie ein kristallisierter Sesquiterpenalkohol vom Schmp. 114—115°.

Untersuchung. Nach K. Dieterich sind zur Beurteilung wertvoll die Bestimmung der Dichte, der V.Z.k., S.Z. und E.Z.

Bestimmung der V.Z.k.: 1 g Balsam wird mit 20 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge und 50 ccm Benzin von der Dichte ca. 0,7 in einer Glasstöpselflasche übergossen. Nach 24stündigem Stehen wird mit 96prozentigem Alkohol verdünnt, Phenolphtaleinlösung zugegeben und mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert.

Für die Kennzahlen hat K. Dieterich folgende Werte gefunden:

	S.Z.	V.Z.k.	D.Z.
Marakaibobalsam ...	75—85	80—90	3—6
Parabalsam	40—60	50—70	2—18
Illurinbalsam	57—59	um 68	um10

	S.Z.	V.Z k.	D.Z.
Karthagenabalsam...	49—88*	92—106*	5—92*
Bahiabalsam........	81	87	6
Angosturabalsam....	75 84	91—98	8—17
Maturinbalsam......	78—83	91—92	9—13

Dieterich hält von den drei untersuchten Karthagenabalsamen zwei für zweifelhaft, für den echten waren die Zahlen: S.Z. = 88. V.Z.k. = 92,5, D.Z. 4,5 (im Durchschnitt), Werte, die mit Befunden von Beckurts und Brüche übereinstimmen, S.Z. 89, V.Z. (h) 88,9.

Zur weiteren Information über die Grenzzahlen mögen die Zahlen von E. Stock und vom Verfasser hierher gesetzt werden. Die von mir bestimmten Zahlen sind an zweifellos echten Balsamen ausgeführt.

Die hinter den Balsam in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten die Anzahl der untersuchten Proben.

			S.Z.	V.Z. k.	V.Z. h.	D.Z.
Angosturabalsam	(1)	Stock	80	93	—	12
	(2)	Wolff	78/83	89/95	90/95	12
Marakaibobalsam	(1)	Stock	82,6	89	—	6,4
	(4)	Wolff	70—87	—	78—98	6—13
Parabalsam	(1)	Stock	81	83	—	2
	(3)	Wolff	44—51	—	58—69	14—18
Illurinbalsam	(2)	Stock	57,8/58,6	66,1/68	—	8,3/9,4

Nach Angaben von Dieterich kann man aus den Kennzahlen gewisse Schlüsse auf häufiger beobachtete Verfälschungen ziehen. Diese sind aus folgender tabellarischer Aufstellung ersichtlich:

	Dichte zu hoch		Dichte zu gering	
	S.Z. zu hoch	S.Z. zu niedrig	S.Z. zu hoch	S.Z. zu niedrig
V.Z. zu hoch	alter verharzter Balsam Kolophonium Terpentin	Gurjunbalsam[258]) (sehr hohe EZ)	—	fettes Oel
V.Z. zu niedrig	—	Sassafrasöl	—	Terpentinöl Paraffin und dergl.

Eine zweckmäßige Probe ist auch die Löslichkeitsermittlung in 80prozentiger Chloralhydratlösung. Reine Kopaivabalsame sind darin völlig löslich. Bei fettem Oel und Gurjunbalsam (auch Paraffin) tritt eine Abscheidung ein, die bei Gegenwart von Gurjunbalsam die für diesen charakteristischen Farbenreaktionen gibt (ebenso wie auch der lösliche Teil).

Das D.A.B. VI. stellt folgende Anforderungen:

Der Balsam soll eine klare, je nach Herkunft ziemlich bewegliche oder dickliche, gelbbräunliche, nicht oder nur schwach fluoreszierende Flüssigkeit von würzigem Geruch und scharfem, bitterem Geschmack sein. Mit Chloroform, Essigsäure und absolutem Alkohol soll eine klare oder schwach opalisierende Lösung entstehen, die nur Spuren ungelöster Teile enthalten darf.

---

[258]) s. auch „Gurjunbalsam" unter Kennzahlen.

Gleiche Teile Petroläther und Kopaivabalsam sollen sich klar mischen. Bei einem Ueberschuß von Petroläther wird die Mischung flockig oder opalisierend. Die Dichte (bei 15°) liege bei 0,920—0,995. Gibt man drei Tropfen Kopaivabalsam zu einer Mischung von einem Tropfen Schwefelsäure und 15 ccm Essigsäure, so darf sich die Mischung innerhalb einer halben Stunde nicht rot oder violett färben (Gurjunbalsam).

Beim Erwärmen von 1 g Kopaivabalsam auf 105° darf nicht der Geruch des Terpentinöls auftreten.

1 g Balsam soll nach vierstündigem Erwärmen in einer Schale auf siedendem Wasserbad einen spröden Rückstand hinterlassen, andernfalls liegt Verdacht auf fette Oele oder Paraffin vor.

Der Kopaivabalsam soll häufig mit Gurjunbalsam und Kolophonium, wie auch mit Terpentinöl oder Harzöl und Kolophonium verfälscht werden. Durch geschickte Kombination können dadurch die Kennzahlen innerhalb normaler Grenzen gehalten werden. Die Behandlung mit 80prozentiger und 60prozentiger Chloralhydratlösung wird zur Erkennung der Verschnitte gute Dienste leisten können, ebenso die Polarisation der ätherischen Oele (s. o.).

Verwendung. Kopaivabalsam wird medizinisch (heute in Deutschland obsolet!) zur Ekzembehandlung an Stelle von Perubalsam, auch innerlich als Antigonorrhoicum, zur Desinfektion der Urogenitalorgane, des weiteren in der Parfümerie verwendet. Die häufig zu findende Angabe, daß Kopaivabalsam in der Lack- und Farbenfabrikation verwendet wird, ist dahin zu berichtigen, daß Kopaivaöle in der Kunstmalerei als Zusatz verwendet wurden, während die Balsame selbst wohl nur in älteren Zeiten Verwendung fanden.

Der in der Heimat als Wundmittel benutzte Balsam kam erst um 1600 durch einen portugiesischen Mönch zur Kenntnis Europas, erschien aber schon 1636 in der Amsterdamer Pharmakopoe. Zur allgemeineren medizinischen Verwendung kam er erst im 18. Jahrhundert.

ß. Gurjunbalsam.

Gurjunbalsam[259]) wird von einer Reihe von Dipterokarpusarten gewonnen. Es werden Dipterocarpus alatus (Hinterindien) D. angustifolius (Hinterindien), D. gracilis (Java), D. hispidus (Ceylon) u. a. m. auch Hardwickia pinnata Roxb. genannt[260]). Nach Angaben von Wiesner (s.

[259]) Der Gurjunbalsam wird in Amerika auch als „wood oil" bezeichnet. Die Uebersetzung als „Holzöl" ist aber unangebracht, da sie zu Verwechslungen mit dem fetten Oel aus den Samen von Aleurites-Arten (Holzöl, Tungöl) führen kann und wahrscheinlich auch geführt hat, wodurch sich manche unverständliche Angabe über den Gurjunbalsam erklären würde.

[260]) Nach Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, 1914, I, 294.

Anm.) wird der Balsam sowohl in der Rinde als in der Peripherie des Markes gebildet und tritt in schizogenen, später auch lysigen werdenden Sekretbehältern auf.

Die Gewinnung geschieht durch Anbohren der Bäume, worauf der Balsam massenhaft hervorquillt. Das Austreten wird auch (ähnlich wie beim Perubalsam) durch Anschwelen unterstützt. Ein Baum soll bei einmaligem Anschnitt bis zu 70 l Balsam ergeben.

Aeußere Eigenschaften. Gurjunbalsam ist im durchfallenden Lichte rotbraun mit starker grünlicher Fluoreszenz, die beim Verdünnen stärker hervortritt. In dünner Schicht ist er stets, in dickerer nicht immer klar. Die Dichte ist nach Flückiger 0,947—0,964 (drei Proben, die Verf. untersuchte, hatten eine Dichte von 0,944, 0,951 und 0,952). Gurjunbalsam ist bitterer als Kopaivabalsam. Er wird dem Kopaivabalsam oft als ähnlich beschrieben. Bei unvermischten Balsamen trifft das aber keineswegs zu, Kopaivabalsam und Gurjunbalsam sind ohne weiteres sofort von einander zu unterscheiden. In Gemischen allerdings tritt bei nicht allzu hohen Gehalten die Unterschiedlichkeit etwas zurück.

Gurjunbalsam ist in Chloroform und ätherischen Oelen, besonders Terpentinöl löslich, dagegen in Alkohol, auch in absolutem, nicht völlig (s. a. Tab. S. 356), oder nur trübe löslich, wenn die Menge des Alkohols die des Balsams nicht merklich übersteigt, sonst ist die Lösung klar.

Chemische Zusammensetzung. Gurjunbalsam besteht aus 50—80% Oel und 50—20% Harz.

Das ätherische Oel hat die Dichte 0,915—0,930, ist optisch inaktiv nach Angaben von Tschirch und Weil[361]), während an anderer Stelle eine spez. Drehung von —35 bis —130° angegeben wird. Verf. hat das Oel von zwei Gurjunbalsamen untersucht und die Angabe von Tschirch insofern bestätigt gefunden, als das eine Oel optisch inaktiv war, das andere eine nur geringe Drehung aufwies $[\alpha]D = -0{,}8^\circ$ (20° Temp.). Die Hauptmenge siedet bei etwa 220—260°. Es besteht wesentlich aus Sesquiterpenen, $C_{15}H_{24}$ (α- und β-Gurjunen).

Gurjunbalsamöl wurde neuerdings von Ruzicka, Pontalti und Balas untersucht[362]). Die Mittelfraktion der trizyklischen, aus Gurjunbalsam gewonnenen Sesquiterpene gaben, mit Schwefel dehydriert, ein blaues Produkt (Sdp. 120—150° bei 12 mm). Da kein Pikrat gewonnen werden konnte, schließen die Verf., daß entweder nicht alle bizyklischen Sesquiterpene, denen die Dichte der Hydro-

[361]) Tschirch und Weil, Arch. Pharm. 1903, 372.
[362]) Ruzicka, Pontalti und Balas, Helv. Chim. Act. 1923, 501.

naphtalinderivate zukommt (0,915/0,92), einen hydrierten Naphtalinring enthalten oder daß sich nicht alle Hydronaphtalinderivate in Naphtalinkohlenwasserstoffe überführen lassen.

Bodensätze von Gurjunbalsam hatte schon Hirschsohn untersucht und einen kristallisierten Körper gewonnen. Tschirch fand, daß das von ihm isolierte Gurjunresinol identisch mit diesem „Neutralkörper" Hirschsohns ist und die Formel $C_{15}H_{25}.OH$ hat (Schmp. 131—132°), ebenso mit einer von Mach aus Gurjunbalsam erhaltenen Verbindung, die dieser als Metacholestol bezeichnete und als Sesquiterpenalkohol ansah.

Aus einem in Java gesammelten Gurjunbalsam von Dipterocarpus turbinatus gewann Tschirch ein ähnliches Resinol, das er zum Unterschied von dem oben erwähnten Gurjuturboresinol nannte. (Schmp. 126 bis 129° $C_{20}H_{30}O_3$).

Die Resinole sind, ähnlich wie die aus Elemiarten gewonnenen Amyrine, indifferent gegen Alkali.

Kennzahlen:

	Beekurts u. Brüche	K. Dieterich	H. Wolff
S.Z.	8,7	5—11	7—15
V.Z. h.	8,7	—	15-32
V.Z. k.	—	10—26	—
D.Z.	0	1—15	3—17

Es ist nicht recht verständlich, wie angesichts dieser Zahlen K. Dieterich bei Kopaivabalsam auf eine Verfälschung mit Gurjunbalsam bei erhöhter V.Z. und E.Z. schließen will, es sei denn, daß vom Oel teilweise oder ganz befreiter Gurjunbalsam zum Verschnitt verwendet wird. Dies ist allerdings nicht ganz unwahrscheinlich, da das Gurjunbalsamöl zum Verschneiden von ätherischen Oelen benutzt worden ist, so daß eine Verwendung des Rückstandes zum Verfälschen immerhin möglich erscheint.

Gurjunbalsam hat die gleichen Anwendungen wie Kopaivabalsam gefunden. In seiner Heimat wird Gurjunbalsam als Bindemittel für Farben und als Anstrichmittel verwendet.

γ) Kopale.

(Kauri- und Manilakopal s. S. 120 und 130.)

Der Name „Kopal", den man etymologisch von dem altindianischen Wort „Copalli"-Harz ableitet, ist eine Sammelbezeichnung, die sehr viele verschiedene Harze umfaßt. Weder geographische, noch botanische oder chemische und

physikalische Zusammenhänge rechtfertigen es eigentlich, daß man gerade bestimmte Arten von Harzen als „Kopale" bezeichnet. Man kann nicht einmal sagen, daß die Gewinnungsart bei allen so ähnlich ist, daß man hieraus die Berechtigung ableiten kann, diese Harze unter eine Gruppe zu bringen. Immerhin ist hier wenigstens bei einem großen Teil der „Kopale" noch ein gewisser Zusammenhang zu erblicken.

Die meisten Kopale werden nicht unmittelbar von den Bäumen geerntet oder unmittelbar oder kurze Zeit nach ihrem Austritt aus der Pflanze vom Boden aufgelesen, sondern sie werden entweder längere Zeit nach dem Ausfluß aufgelesen und, häufiger noch, ähnlich wie Bernstein ausgegraben. Man unterscheidet nach dem Alter, wie wir unten sehen werden, daher auch rezente (frische, neuzeitliche) und fossile (vorzeitliche) Kopale. Ganz durchgehend ist dieser Unterschied der Gewinnung von den übrigen Harzen indessen auch nicht, da man seit längerer Zeit z. B. den Kaurikopal auch durch Anzapfen der Bäume in ähnlicher Weise, wie dies bei vielen Harzen geschieht, zu gewinnen bestrebt ist. Indessen unterscheidet sich zweifellos ein auf diese Weise gewonnenes Produkt von den nicht unmittelbar nach dem Ausfluß erhaltenen Harzen, die eine längere Lagerungszeit durchgemacht und dadurch dem Anfangsstadium gegenüber erhebliche Veränderungen erfahren haben. Man kann also im großen und ganzen sagen, daß Kopale gefunden werden und die übrigen Harze (mit Ausnahme des einigen Kopalen nicht unähnlichen und ja auch fossilen Bernsteins) gewonnen werden.

Infolge der Tatsache, daß die Kopale (mit den genannten Ausnahmen) in der Erde gefunden werden, ist bei vielen die Ursprungspflanze nicht sicher zu ermitteln, umso weniger, als bei den fossilen die Pflanze an der Fundstelle schon lange ausgestorben sein kann. Ja, es sind eine Anzahl von Pflanzen wahrscheinlich überhaupt ausgestorben, die uns die fossilen Kopale geliefert haben. Die Bestimmung der Ursprungspflanze wird andererseits dadurch erleichtert, daß sich vielfach, ähnlich wie im Bernstein, Einschlüsse von Pflanzen und Tieren (Insekten) in den Kopalen finden. Und wenn auch die Möglichkeit besteht, daß diese Einschlüsse nicht unbedingt dem Ursprungsbaum angehörten, so macht doch die regelmäßige Wiederkehr gleichartiger Einschlüsse hier und dort den Zusammenhang zwischen Harz und Pflanze gewiß.

Die Einschlüsse sind ferner ein Beweis für die an sich schon kaum zweifelhafte Tatsache, daß die Kopale bei der Entstehung bezw. bei dem Austritt aus der Pflanze balsamartige Beschaffenheit gehabt haben müssen, da sonst

das Zustandekommen der Einschlüsse unverständlich wäre. Die große Härte, die manche der fossilen Harze aufweisen, ist eine Folge der Veränderungen, die die Harze in jahrhundertelangem Liegen im Boden und vorher an der Luft erfahren haben.

Benennung und Einteilung der Kopalsorten. Meistens werden die Kopale nach geographischen Namen bezeichnet.

Wiesner teilt sie in fünf Gruppen ein:

1. Ostafrikanische Kopale (Sansibar-, Mozambique-, Madagaskar-, Inhambane-Kopal).
2. Westafrikanische Kopale (Sierra-Leone-, Gabon-, Loango-, Angola- und Kamerunkopal).
3. Kaurikopal (aus Neuseeland und Neukaledonien).
4. Manilakopal (Philippinen, Sundainseln).
5. Südamerikanische Kopale (von Hymenäaarten stammend).

Die handelsüblichen geographischen Namen verbürgen aber keinesfalls, daß der betreffende Kopal tatsächlich aus der betreffenden Gegend stammt. Vielmehr wurden diese Namen in Europa zu Phantasienamen oder Qualitätsnamen, da die Händler die Kopale nach Aussehen und Härte sortieren und den einzelnen Sortimenten dann Namen geben, je nachdem sie mehr oder weniger äußerlich mit der einen oder anderen Kopalart übereinstimmen. Weiter wird eine Unklarheit dadurch geschaffen, daß an Stelle des Ursprunglandes der Name der Gegend oder des Ortes tritt, an dem eine Weiterbehandlung der Kopale (Sortierung, Reinigung) stattfindet oder von dem aus er gehandelt oder verschifft wird. Das prägnanteste Beispiel hierfür ist der Sansibarkopal, aus dem Salemkopal oder Bombaykopal wird, je nachdem er von dem einen oder anderen Ort aus zum Export nach Europa oder Amerika kommt.

Weitere Einteilungsprinzipien gehen von der Härte aus. Man unterscheidet gewöhnlich harte, halbharte und weiche Kopale (näheres siehe im Abschnitt „Härte").

Tschirch unterscheidet vor allem nach der botanischen Herkunft Koniferenkopale (Kauri-, Manilakopal), Trachylobiumkopal (Sansibarkopal), Kopaiba-Kopale (Angola-, Kongo-, Accra-, Benguelakopal usw. alle aus Westafrika stammend), und Hymenäakopale (aus Südamerika).

Reinigung der Kopale. Die meisten Kopale sind von teilweise recht dicken Verwitterungsschichten bedeckt, die der praktischen Verwendung hinderlich sind. Sie werden daher der Reinigung durch „Schaben" oder „Waschen"

unterzogen, was teils schon an den Fundstellen, oft auch an anderen Orten, aber gewöhnlich vor der Verschiffung nach Europa geschieht.

Beim „Schaben" wird die Verwitterungskruste mit Messern abgeschabt. Da dies nicht immer vollständig geschieht, wird dann je nach dem erreichten Grad der Reinigung in völlig (1/1) geschabte Ware oder 3/4, 1/2 geschabte Ware unterschieden.

Das „Waschen" geschieht durch Behandeln mit Soda- oder, wohl seltener, mit Natronlauge. Die Kopalstücke werden in warme Sodalösung gelegt und dort häufig umgeschaufelt. Dann wird die Lauge abgelassen und mit Wasser nachgespült. Die Stärke der Lauge richtet sich nach der Art des Kopals bezw. nach der Löslichkeit desselben. Für Sansibarkopal soll 5prozentige Sodalösung angewendet werden, während der leichter lösliche Kaurikopal nur eine etwa 1,5 bis 2prozentige Lösung verträgt. Auch darf die Lauge nicht zu heiß sein, weil sonst die Kopalstücke leicht zerspringen und dadurch an Wert verlieren, da die großstückige Ware vielfach erheblich höher bewertet wird, als kleinstückige [363]).

Chemische Zusammensetzung der Kopale. Es ist nicht zu viel gesagt, wenn man behauptet, daß man über die chemische Zusammensetzung der Kopale noch so gut wie nichts weiß. Zwar hat Tschirch mit seinen Schülern eine große Anzahl verschiedener Kopale nach seiner auf S. 9 angedeuteten Methode untersucht und eine Reihe von Bestandteilen isoliert und der Elementaranalyse unterworfen. Doch wird man gut tun, diese Resultate nur als vorläufige erste Annäherung zu betrachten. Fast nirgends gelang es, zu kristallisierten Verbindungen zu kommen; und daß es schwer ist, selbst bei kristallisierenden Harzbestandteilen zu einheitlichen Substanzen zu gelangen, das wird die Betrachtung der Harzsäuren, der Terpentine und der Abietinsäuren (S. 17) genügend gezeigt haben.

Die Fällungen mit Bleiazetat aus alkoholischer Lösung und die Löslichkeitsverhältnisse gegen Ammonkarbonat-, Soda- und Alkalilösung, auf denen Tschirchs Isolierung der Harzbestandteile ja beruht, sind sicher nicht geeignet, einwandfreie Trennungen herbeizuführen.

Vieles spricht dafür, daß hier die kolloiden Eigenschaften der Harzbestandteile Verschiedenheiten erzeugen, die nicht durch chemische Konstitutionsunterschiede bedingt sind. Mit anderen Worten, es ist nicht ausgeschlossen, daß

---

363) E. Stock, Grundlagen des Lack- und Farbenfaches II, 207.

Tschirchs Einzelbestandteile vielfach noch Gemische sind und auf der anderen Seite, daß z. B. seine „Isosäuren" nicht wirkliche Isomere, sondern nur andere „Modifikationen" derselben Verbindungen darstellen. Es ist sogar nicht ganz unwahrscheinlich, daß bei Tschirchs Methodik auch gelegentlich unverseifbare Stoffe durch kolloide Lösung oder Adsorption fest an den Harzsäuren haften.

Als wesentliches gemeinsames Merkmal ergibt sich aus den vorläufig noch oft die einzigen Grundlagen bildenden Untersuchungen von Tschirch und seinen Schülern, daß die Kopale im allgemeinen als Hauptbestandteil Harzsäuren enthalten, die bisweilen 90% des Harzes ausmachen. Die Kopalharzsäuren sind teils einbasisch, teils zweibasisch. Darüber, daß sie der aromatischen, vielleicht auch alizyklischen Reihe angehören, besteht wohl kein Zweifel. Neben diesen Säuren sind auch stets unverseifbare, widerstandsfähige Substanzen vorhanden, wie sie Tschirch als „Resene" bezeichnet. Die Menge dieser Resene schwankt bei den verschiedenen Kopalen etwa zwischen 6 und 12%. Näheres siehe bei den einzelnen Kopalen.

Weiter sind bei den Kopalen auch Bitterstoffe, ätherische Oele, geringe Mengen von Stoffen unbekannter Art und von Mineralstoffen zu finden, die sicher als „Verunreinigung" zu betrachten sind.

Die chemischen Kennzahlen der Kopale, Säure-, Verseifungs- und Jodzahl, schwanken in so weiten Grenzen, daß sie meistens zu einer Identifizierung der Kopale oder gar der einzelnen Kopalsorten wenig geeignet sind. Dagegen kann unter Umständen die Säurezahl der nach Tschirchs Methode isolierten Harzsäuren ein gutes Unterscheidungsmerkmal abgeben, ganz gleich, ob es sich wirklich um chemische Individuen handelt oder nicht. So hat z. B. die „Mankopalolsäure" des Manilakopals eine Säurezahl von ca. 325, während die „Kaurolsäure" des Kaurikopals eine solche von 285 und die Harzsäuren des Kongokopals nur solche von 170—195 aufweisen.

Die physikalischen Eigenschaften der Kopale.

Dichte: Die Dichte der Kopale liegt etwa zwischen 1,035 und 1,070, meistens um 1,060 herum. Das spezifische Gewicht ist wesentlich von dem Luftgehalt der Harze abhängig, da diese stets mehr oder weniger Luftbläschen, oft makroskopisch erkennbar, einschließen. Meichl und Stingl[264]) sowie Bottler[265]) haben bei einer Reihe von

[264]) Meichl und Stingl, nach Wiesner. Gummi und Gummiharze S. 147.

[265]) Bottler, Dinglers polyt. Journ. 1893.

Kopalen bestimmt, welche Veränderung die Entfernung der Luft auf das spezifische Gewicht ausübt. Wenn auch das spezifische Gewicht bei den Kopalen keine diagnostische Bedeutung hat, sollen doch die Zahlen der genannten Autoren der Vollständigkeit halber hier aufgeführt werden:

Art des Kopals	Spezifisches Gewicht			
	lufthaltig		luftfrei	
	Bottler	Meichl und Stingl	Bottler	Meichl und Stingl
Südamerikanischer Kopal	1,069/070	—	1,131	—
Brasilkopal	1,069	1,018	1,083	1,082
Manilakopal	1,069	1,062	1,128	1,121
Lindikopal	1,0685	—	1,0695	—
Angolakopol, rot	1,068	1,064	1,082	1,089
Kamerunkopal	1,065	—	1,080	—
Sansibarkopal	1,062	1,067	1,0986	1,068
Kaurikopal	1,0456	1,050	1,1096	1,115

Schmelzpunkt. Aehnlich, wie bei dem spezifischen Gewicht ist es auch bei dem Schmelzpunkt, dessen Bedeutung aber in technischer Hinsicht viel größer ist. Auch hier finden sich große Schwankungen und Unstimmigkeiten, die z. T. wohl durch das verschiedene Material bedingt, z. T. aber auch durch die Art der Schmelzpunktbestimmung hervorgerufen sind.

Es handelt sich hier ja nicht um einheitliche Substanzen mit einem wohl definierten Schmelzpunkt, sondern um Gemische, die keinen einheitlichen Schmelzpunkt haben, sondern allmählich erweichen. Uebereinstimmende Angaben können daher nicht erwartet werden, da eine konventionelle Methode, wie etwa die Bestimmung des Erweichungspunktes nach Ubbelohde hier noch nicht besteht. Der Uebergang vom Erweichen zum Schmelzen verläuft oft so allmählich, daß man nur selten eine bestimmte Temperatur als „Schmelzpunkt" ansehen kann.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse einer Anzahl von Bestimmungen, die Bamberger und Riedl auf Veranlassung von Wiesner bei einigen Kopalen ausgeführt haben. Diese Autoren unterscheiden einen „unteren" und einen „oberen" Schmelzpunkt. Bei der Bestimmung des ersteren wurde die Substanz in einer Kapillare in einem Schmelzpunktsapparat nach Anschütz-Schultz beobachtet und die Temperatur als „unterer" Schmelzpunkt angesehen, bei der das Harz homogen und durchsichtig wurde. Diesen Punkt konnten Bamberger und Riedl ziemlich scharf ermitteln. Der obere Schmelzpunkt wurde so bestimmt, daß eine größere Menge des zerkleinerten Kopals

in ein Reagensglas eingefüllt und im Metallbad erhitzt wurde, bis sich die Masse völlig verflüssigt hatte. Bei einigen Kopalen trat dabei Zersetzung ein.

Kopalart	Herkunft	unterer Schmelzpunkt	oberer Schmelzpunkt
		°C	°C
Brasilianischer Kopal	Hymenaea Courbaril	77	115
Kamerunkopal	Copaifera sp.	96	110
"	botan. Herkunft unbek.	110	120
Manilakopal	von Badjam (Molukken)	103	120
"	käufliche Sorte	108	120
Kaurikopal	" "	111	115/140
Angolakopal, hart	" "	125	—
Sansibarkopal	unreifer, gegrabener	139	160
"	reifer, gegrabener	158	340/360
Lindikopal	aus Lindi (Dtsch. Ostafrika)	143	340

Andere Resultate zeigt die folgende von Coffignier aufgestellte Tabelle:

Art des Kopales	Dichte	Schmelzpunkt °C	Säurezahl
Sansibar	1,058	über 300	93
Madagaskar	1,056	" 300	78
Demerara	1,047	180	98
Kongo, hart	1,061	195	132
Benguela	1,058	165	128
Kamerun	1,052	150	160
Angola, rot	—	über 300	128
Kiesel	1,066	" 110	70
Brasil	1,053	100	123
Angola, weiß	1,055	95	127
Sierra Leone	1,072	130	110
Ancoumea	0,996	76	28
Hopea odorata	0,990	110	38
Hopea dealbata	1,061	142	51
Succin ambré	1,052	über 300	über 97
" laiteux	1,052		
Kauri, blond	1,036	165	71
" Busch	1,030	150	88
" récolte	1,038	125	83
Manila, hart	1,065	190	145
" weich	1,060	120	143

Man kann diese Zahlen, die allerdings wertvolle Anhaltspunkte geben, indessen nicht als Normalzahlen ansehen. So haben z. B. nach eigenen Untersuchungen häufig weiche Manilakopale sowie auch gelegentlich Kaurikopale des Handels niedrigere Schmelzpunkte gehabt. Für Manilakopale fand ich bisher als unterste Grenze 85° und für Kaurikopale 95°.

Härte der Kopale. Ueber die Härte der Kopale finden sich mehrfach Angaben; aber auch hier fehlen Widersprüche nicht. Die Ursachen für diese Unstimmigkeit dürften dieselben sein, wie sie für die Unstimmigkeit der Schmelzpunkte angeführt sind. Man teilt gewöhnlich die Kopale in „harte" und „weiche" ein. Allerdings werden diese Bezeichnungen nicht immer im Sinne eines absoluten Maßes, sondern (wie z. B. beim Manilakopal) auch zur Kennzeichnung der verschiedenen Sorten verstanden.

Es mögen hier einige „Härteskalen" vergleichsweise nebeneinandergestellt werden:

Bottler:	Wiesner:	Worlée:
Sansibar	Sansibar	Sansibar
Mozambique	Mozambique	Sierra Leone
Angola, rot	Lierra Leone	Benguela
Sierra Leone, Kiesel	Gabon	Angola
„ „ älterer	Angola	—
Benguela, gelb	Benguela	Westind. Kugelkopal
„ weiß	Kauri	Kauri
Kamerunkopal	Manila	Manila
Kongo	Südamerikanischer Kopal	
Manila, hart		
Angola, weiß		
Kauri		
Sierra Leone, gering		
Hymenäakopol		

Nach Wiesner sind Sansibar- und Mozambiquekopal härter als Steinsalz, Sierra-Leone, Gabon und Angola haben Steinsalzhärte, die übrigen oben angeführten sind weicher als Steinsalz.

Die Löslichkeit der Kopale. Die Bestimmung der Löslichkeit der Kopale ist ein eigenartiges Kapitel. Die Unkenntnis der Vorgänge bei der Lösung solcher Gemische und die Mißachtung der kolloiden Eigenschaften haben bisweilen zu ganz falschen Schlüssen geführt. So behauptete man in der Lackindustrie oft, daß ein Kopal um so weniger löslich sei, je härter er ist.

Daß dies nicht zutrifft, haben u. a. Tschirch und Stephan[366]) am Beispiel des Sansibarkopals und Engler beim Kaurikopal gezeigt. Der übereinstimmend als härtester Kopal bezeichnete Sansibarkopal (s. o.) erwies sich nach Tschirch und Stephan durchaus nicht als weniger löslich als andere weichere Kopale. Immerhin bestehen einige Unterschiede, die man aus der Tabelle am Schluß des Buches entnehmen kann.

Eine Ausnahme stellt der weiche Manilakopal dar, der stets alkohollöslich ist, während man bei anderen Kopalen, z. B. Kauri sehr wechselnde Löslichkeit in Alkohol findet.

366) Tschirch und Stephan, Arch. Pharm. 1896, 552.

Zu beachten ist, wie gesagt, daß es sich hier um kolloide Substanzen handelt, deren Lösung oft nicht eine Wesenseigenschaft der Substanz ist, sondern eine Zustandseigenschaft. Die Löslichkeit ist abhängig von dem jeweiligen Zustand, in dem der Stoff sich befindet. Durch die Gegenwart anderer Stoffe können die kolloiden Substanzen bekanntlich stark beeinflußt werden. Es genügen unter Umständen schon die geringsten Mengen fremder Stoffe dazu, um ein Kolloid aus der Lösung zu fällen (auszuflokken) oder umgekehrt, um es in Lösung zu bringen oder in Lösung zu erhalten (Schutzkolloide). Die Wirkung des Schutzes hängt wiederum von dem zufälligen Dispersionsgrad ab, der wiederum oft von der Konzentration beeinflußt wird. So kommt es, daß man bei den Kopalen sehr häufig die bereits a. a. O. geschilderte Erscheinung findet, daß Kopale aus konzentrierten Lösungen durch Verdünnen mit dem gleichen Lösungsmittel gefällt werden, das zur Lösung verwendet war. Viele Manilakopale sind in einer Konzentration von 30—50% in Alkohol klar löslich, doch trüben sich die Lösungen oder zeigen gar beträchtliche Ausscheidungen, wenn die Konzentration unter diese Grenze sinkt. So wird es auch erklärlich, daß man zu ganz anderen Löslichkeitszahlen kommt, je nachdem man die Löslichkeit in höherer oder geringerer Konzentration bestimmt. Das Beispiel des Sandarak (siehe diesen) zeigt, daß auch die Art der Löslichkeitsbestimmung einen Einfluß auf das Ergebnis haben kann und daß die Vergrößerung der Oberfläche nicht immer eine bessere Löslichkeit mit sich bringt.

Wenn man Löslichkeitsbestimmungen zu technischen Zwecken macht, so wird man sich am besten genau nach der praktischen Verwendung richten und das Harz in der Korngröße untersuchen, in der dies später geschehen soll, ebenso bei gleichen Temperaturen und sonstigen Bedingungen. Handelt es sich aber um die Bestimmung der Löslichkeit zu analytischen Zwecken, z. B. um die Bestimmung der Menge der „Verunreinigungen", dann wählt man ein Lösungsmittel, in dem die eigentliche Harzsubstanz völlig löslich ist. Bei den Kopalen eignet sich dazu sehr gut eine Mischung von Amylalkohol und Benzol oder Mischungen von Amylalkohol mit Chloroform oder Azeton. Oft ist es auch zweckmäßig, erst die eine Mischung und hinterher noch eine andere anzuwenden.

Die Löslichkeit der Kopale ist aus der Tabelle am Schluß des Buches zu entnehmen. Die Angaben sind nur als Anhaltspunkte gedacht, da die Zahlen in weiten Grenzen schwanken.

Optische Eigenschaften der Kopale. Die meisten Kopale zeigen im Polarisationsapparat merkliche

optische Aktivität. Einige Beispiele mögen hier angegeben werden. Sie entstammen eigenen Untersuchungen, ebenso wie die in der gleichen Tabelle aufgeführten Brechungsindices der Lösungen.

Zur Bestimmung wurde als Lösungsmittel zweckmäßig gefunden eine Mischung von 1 Teil Buthylalkohol mit 1 Teil Benzol, der etwa 2 Teile Aethylalkohol zugesetzt wurden, genau so viel, daß der Brechungsindex bei 20° C genau = 1,400 war. Ermittelt wurde die Menge des gelösten Teiles (indirekt durch Bestimmung des Ungelösten) Brechungsindex und optische Aktivität der Lösung, die auf 25% Gehalt an Löslichem eingestellt wurde.

	Lösliches in %	$n_D^{20°}$	$\alpha_D^{20°}$
Manilakopal, weich . .	97,2—99,8 %	1,4298 bis 1,4355	+ 10,2 bis 13,6 (bei einer Probe nur + 4,2°)
Kongokopal (3 Proben) . .	84,2—92,9 %	1,434 bis 1,437	+ 8,3° bis + 11,7°
Kaurikopal (4 Proben) .	90,5—97,5 %	1,434 bis 1,441	+ 7,9° bis + 12,8°, eine Probe nur + 2,3°
Manila, hart (2 Proben) .	85,1—91,0 %	1,4375 bis 1,4400	+ 11,6° + 13,2°

Es ist allerdings dabei zu beachten, daß nach Tschirchs Untersuchungen die optische Aktivität schon durch sehr geringe Eingriffe (z. B. Lösen bei Zimmertemperatur und Fällen mit verdünnten Säuren) sich stark ändert oder ganz verloren geht.

Veränderung der Kopale beim sogenannten Ausschmelzen. Bei der Verwendung der Kopale in der Lackindustrie zur Herstellung von Kopallacken müssen die Kopale durch einen Schmelzprozeß in Leinöl und Lacklösungsmitteln (Terpentinöl, Schwerbenzin usw.) löslich gemacht werden. Dieses „Ausschmelzen" stellt eine partielle trockene Destillation dar. Die bei diesem Prozeß verlaufenden Reaktionen waren bis vor kurzem noch recht wenig bekannt. Verfasser hat zunächst bei einem harten Manilakopal die Vorgänge etwas näher verfolgt[267]).

Zunächst konnte festgestellt werden, daß das überdestillierende „Kopalöl" aus unverseifbaren Stoffen und aus Harzsäuren bestand. Die (allerdings nur indirekt bestimmten) Verseifungszahlen der Harzsäuren waren nicht wesentlich verschieden von den Verseifungszahlen der Harzsäuren im ursprünglichen Kopal. Auch in dem Schmelzrückstand (dem „ausgeschmolzenen" Kopal) hatte sich die Verseifungs-

---

[267]) H. Wolff, Farb.Ztg. 1924, Jg. 29, 2039.

zahl der Säuren nicht verändert. Hieraus kann also der Schluß gezogen werden, daß die überdestillierenden Harzsäuren, die nicht destillierten und die ursprünglich vorhandenen identisch sind. Ferner konnte gezeigt werden, daß neben geringen Mengen von Wasser und flüchtigen Stoffen unbekannter Art fast ausschließlich Kohlensäure gebildet wird. Die Menge der entstandenen Kohlensäure entsprach der Abnahme an Harzsäure, wenn man deren Molekulargewicht aus der Verseifungszahl errechnete. Für jedes verschwundene Molekül Harzsäure war ein Molekül CO_2 gebildet. Man darf also den Schluß ziehen, daß bei dem Ausschmelzen des harten Manilakopals im wesentlichen eine Dekarboxylierung stattfindet. Die relative Erhöhung der Differenzzahlen (V.Z.–S.Z.) läßt weiter auf Anhydrisierung schließen und endlich wird man auch Depolymerisation und kolloidchemische Veränderungen annehmen müssen. Neuere Untersuchungen von Kroll[268]) an weichem Manilakopal ergaben, daß dieser eine zweibasische Harzsäure enthält, die zunächst ein Molekül CO_2 abspaltet, und daß erst die so entstandene einbasische Harzsäure durch Dekarboxylierung in den Kohlenwasserstoff übergeht. Die Löslichkeit der Kopale verändert sich beim Ausschmelzen sehr stark, wie bereits erwähnt. Bei fast allen Kopalen kann man die Beobachtung machen, daß die Löslichkeit in Benzin und Alkohol sich in umgekehrtem Sinne verändert. Die Löslichkeit in Benzin wird beim Schmelzprozeß immer größer, schließlich vollkommen, während die Löslichkeit in Alkohol immer mehr abnimmt, um schließlich nahezu gleich Null zu werden.

Ueber Schmelzpunkte von „ausgeschmolzenen" Kopalen liegen wenig Mitteilungen vor. Samtleben[269]) gibt folgende Werte an (bestimmt in geschlossener Kapillare):

	Naturell	geschmolzen
Kongo	145°	84°
Manila, extra hart	125°	92°
Kieselkopal	150°	95°
Kaurikopal	160°	100°
Sansibar, glatt	150°	110°

Die Kennzahlen der Kopale schwanken in sehr weiten Grenzen, so daß sie zur Identifizierung der einzelnen Kopalsorten in den meisten Fällen wenig geeignet sind. Auch die Löslichkeitsverhältnisse schwanken einerseits bei ein und derselben Sorte zu stark und sind andererseits bei den verschiedenen Kopalen teilweise zu ähnlich, um hierauf eine sichere Identifizierung zu gründen. Die Iso-

268) Kroll, Dissertation, Kiel.
269) Samtleben, Farben-Ztg. 1925, 2863.

lierung charakteristischer Bestandteile nach Tschirch (ohne Rücksicht darauf, ob es sich um wahre Individuen oder Gemische handelt), ist vielleicht die aussichtsreichste und sicherste, wenn auch eine sehr mühselige Methode.

Sehr interessant sind die der jüngsten Zeit angehörenden Versuche von E. Stock, durch Besonderheiten des mikroskopischen Bildes die Kopale von einander zu unterscheiden. Die Beobachtungen Stocks sollen daher im Auszug hier bei der Beschreibung der einzelnen Kopale wiedergegeben werden. Es wird zu bestätigen sein, ob die Beobachtungen Stocks einwandfreie Kennzeichen bestimmter Kopale sind, was natürlich nur durch Untersuchung einer größeren Anzahl der einzelnen Arten möglich ist.

Sansibar-Kopal und andere ostafrikanische Kopale.

Die ostafrikanischen Kopale, besonders der Sansibar-Kopal, stammen nach Kirk von Trachylobium mossambicense Klotzsch (= Trachylobium Hormenianum Hayne).. Nach Stephan bildet sich das Harz in schizogenen Harzbehältern des Stammes.

Unmittelbar vom Baum wird nur wenig Harz gewonnen. Solches Harz bildet keinen besonderen Handelsartikel. Von den Eingeborenen wird es „ya m'ti" genannt, in der Literatur führt es den Namen „Baumkopal". Wenn der Kopal auf den Boden gelangt, erfährt er rasch eine Umwandlung, so daß aus dem rezenten Harz bald, schon bei Lebzeiten der großen Bäume, ein rezent-fossiles Harz wird, das sich dann auf oder nur wenig unter der Oberfläche des Bodens befindet, wenn die Bäume zu Grunde gegangen sind, sei es durch die von den Eingeborenen vorgenommene Entrindung, sei es durch Waldbrände oder durch Faulen und Ameisenfraß.

Dieser verhältnismäßig junge Kopal heißt im Handel von Sansibar „Chakazzi". Der echte Sansibar findet sich meist tief im Boden in Gegenden, in denen die ursprüngliche Vegetation schon längst zugrunde gegangen ist, so daß man sich über den Ursprung des Sansibarkopales lange im Unklaren befand.

Die Gewinnung des Sansibarkopales wird von Elton folgendermaßen geschildert:

„Zwanzig bis dreißig Leute, gewöhnlich benachbarten Stämmen angehörend, aber auch freie Männer teilen unter sich den Boden in Parzellen (claims). Es ist baumloses Terrain, doch stehen in der Nähe der Bäche noch Kopalbäume, welche die Mächtigkeit einer englischen Eiche erreichen können. Jede Parzelle wird auf ihre Ertragfähigkeit geprüft, indem an fünf verschiedenen Punkten Löcher von

2 Fuß Tiefe in den Boden gegraben werden. Ist das Resultat günstig, so wird die ganze Parzelle bis zu einer Tiefe von 3 Fuß vollständig abgegraben, und die Kopalstücke werden aus dem Boden herausgenommen. Das Sammelprodukt kommt auf den (afrikanischen) Markt; es ist ein Gemenge von Chakazzi und fossilem Kopal. Der Käufer trennt das fossile von dem noch jungen Harz. Nur das erste kommt in den amerikanischen und europäischen Handel."

Aeußere Beschaffenheit. Der Sansibarkopal bildet Körner und größere, meist flache Stücke von einer Länge bis zu etwa 20 cm, selten darüber. Das Innere des Harzes ist klar und durchsichtig, von blaßgelber bis rötlichbrauner Farbe. Die äußere Schicht ist opak und von dicht nebeneinander befindlichen Wärzchen besetzt. Diese Schicht hat man vielfach auch als „Gänsehaut" bezeichnet und daher gelegentlich dem Sansibarkopal auch den Namen „Gänsehautkopal" beigelegt (s. a. unter „Mikroskopische Untersuchung").

Die Entstehung dieser chagrinierten Oberfläche hat zuerst Wiesner in einleuchtender Weise demonstriert: Er findet die Ursache in der ungleichmäßigen Zusammenziehung der Zonen eines Harzkornes, aber gleichmäßigen Zusammenziehung der peripheren Schicht des Harzes. Letztere bedingt das Auftreten von regelmäßig angeordneten Sprunglinien, die sich zu sechsseitigen Facetten vereinigen. Diese Facetten wittern vom Rande aus gegen die Mitte zu ab, indem sie sich allmählich heben und indem sich unter den abwitternden Facetten neue bilden. Hieraus ergibt sich, daß die großen Facetten am Rande durch Abfallen neu gebildeter Facetten tiefer als in der Mitte abwittern müssen, wodurch sich jede (große) Facette in ein Wärzchen verwandeln muß. Die große Regelmäßigkeit, mit welcher diese im Boden liegenden Kopale, offenbar in sehr langen Zeiträumen, sich zusammenziehen, bedingt die Regelmäßigkeit in Form und Anordnung der Wärzchen.

Der im europäischen und amerikanischen Handel erscheinende Sansibarkopal ist mehr oder weniger bereits von dieser Verwitterungskruste befreit, entweder durch mechanische oder durch chemische Behandlung, die teils in den europäischen Niederlagen an der afrikanischen Küste, teils in einigen Hafenstädten Europas und besonders in Nordamerika vorgenommen wird (s. o. „Salemkopal"). Ueber das Schaben und Waschen siehe S. 121. Der Bruch des Sansibarkopals ist glasglänzend, stellenweise matt. Die Dichte wurde von Meichl und Stingl an einem Exemplar zu 1,068 bestimmt (s. a. a. O.). Die Härte des Sansibarkopals ist größer als die aller anderen Kopale, aber ge-

ringer als die des Bernsteins. Beim Ritzen mit der Nadel auf frischer Bruchfläche erhält man Ritzlinien ohne jede Splitterung.

Der Sansibarkopal ist geruchlos; reibt man ihn jedoch einige Zeit auf der Handfläche, so macht sich ein schwacher balsamischer Geruch bemerkbar. Beim Kauen zerfällt Sansibarkopal zu einem Pulver, das nicht an den Zähnen haftet.

Ueber die Löslichkeit siehe die Tabelle am Schluß des Buches. Die größte Lösungsfähigkeit haben entgegen manchen Literaturangaben Alkohol und Amylazetat.

Chemische Zusammensetzung. Nach den Untersuchungen von Tschirch und Stephan[270]) besteht der Sansibarkopal zu etwa 80% aus einer Harzsäure vom Schmelzpunkt 165°, die sie als Trachylolsäure bezeichnen. Die von den genannten Autoren angegebene Formel $C_{54}H_{86}O_8(OH)(COOH)_2$ ist wohl sehr fragwürdig. Ferner wurde eine angeblich der Trachylolsäure isomere Säure vom Schmp. 105—107° gefunden (4%). Die Menge der resenartigen Stoffe betrug 6%. Durch Behandeln mit Aether wurde ein ätherlösliches α-Kopalresen (Schmp. 75—77°) und ein unlösliches β-Kopalresen (Schmp. ca. 140°) gewonnen. Weiter wurden geringe Mengen eines hauptsächlich bei 200—215° siedenden ätherischen Oels aufgefunden, etwas Bitterstoff und je etwa ½% Asche und „Verunreinigungen".

Es besteht keine Frage darüber, daß die von Tschirch und Stephan isolierten Säuren nicht reine, vielleicht nicht einmal einheitliche Substanzen sind. Jedenfalls aber ist durch diese Untersuchungen der Nachweis erbracht, daß die Hauptbestandteile Harzsäuren sind.

Mikroskopische Beschreibung einiger Sansibarkopale nach E. Stock[271]):

Gänsehautkopal. Hellgelbe Grundfarbe. Man sieht keine farbigen Einschlüsse, jedoch viereckige, sechseckige und runde Kristallkörner, die sich um „warzige" Erhöhungen gruppieren. Die ganze Bildfläche zeigt Schmutzteilchen.

Chakazzi. Grundfarbe: gelblich bis farblos; farbige Einschlüsse sind selten, dagegen sind auf der ganzen Bildfläche Schmutzteilchen und Pflanzenteilchen sehr verbreitet. Hier und da findet man Stücke, deren Struktur ganz feine Harzrisse zeigt, jedoch ist dieses Bild nicht typisch zu nennen.

Baumkopal. Bei hellgelber bis farbloser Grundfläche zeigt auch dieses Bild keine farbigen Einschlüsse. Das ganze Bild hat das Aussehen eines wildzerklüfteten Gebirges, in das hier und da farblose Kristalle eingebettet sind.

---

270) Tschirch und Stephan, Arch. Pharm. 1896, 552.
271) E. Stock, „Grundlagen" III, 88.

Mozambiquekopal stammt nach Gilg von dem gleichen Baume wie Sansibarkopal und ist diesem überhaupt sehr ähnlich. Er besteht ebenfalls aus Körnern und flachen Stücken, die aber selten größer als 5 cm sind. Die Farbe ist meistens weingelb bis rötlich. Die Facettierung ist weniger regelmäßig. Die Dichte ist die gleiche, die Härte merklich geringer, der Bruch flachmuschelig, glänzend. Die mit der Ritznadel erzeugten Ritzlinien sind ein wenig splittrig.

Mikroskopischer Befund nach E. Stock (a. a. O.) Grundfarbe: hellgelblich bis farblos. Besondere Merkmale sind nicht festzustellen. Neben Schmutz- und Pflanzenteilchen sind häufig rechteckige Vertiefungen sichtbar.

Madagaskarkopal soll nach einigen Autoren gleichfalls von Trachylobium mossambicense stammen. Nach Perrot finden sich jedoch Unterschiede zwischen dem in Frage kommenden Baume (Trachylobium verrucosum) und dem erstgenannten. Die Beschaffenheit des Madagaskarkopals ist der des Mozambiquekopals ähnlich; die Gänsehaut ist noch unregelmäßiger, oft nur stellenweise ausgebildet. Der Schmelzpunkt ist nach Dubosc 327°. Ueber die S.Z. siehe die Tabelle am Schluß des Buches.

Einem von E. Stock (a. a. O.) untersuchten Madagaskarkopal fehlte die Gänsehaut. Die hellgelben, rotgelben und gelblichweißen Stücke waren teils glatt, teils länglich (?). Der Bruch war glasig. Bei der mikroskopischen Untersuchung fand Stock eine goldgelbe Grundfarbe. Auffallend waren halbkugelförmige bis länglichrunde Vertiefungen. Daneben waren häufig Schmutz- und Pflanzenteilchen zu sehen.

Lindikopal wird in erheblichen Mengen in dem ehemaligen Deutsch-Ostafrika, besonders auf dem Wamuera-plateau gegraben. Er stellt meistens rötliche Körner und Klumpen bis zu einem Gewicht von 2 kg dar. Bei einem von Wiesner untersuchten Lindikopal waren auch gelbliche und grünliche Stücke vorhanden. Die Körner der roten Sorte waren mit einer kleinfacettierten rotbraunen, leicht zerreiblichen Verwitterungskruste bedeckt, während die gelben Stücke von einer zusammenhängenden weißlichen papierdünnen Schicht umgeben waren.

Alle Sorten hatten muscheligen Bruch. Die frischen Bruchflächen hatten hellen Glasglanz und zeigten beim Ritzen fast splitterfreie Ritzlinien. Beim Reiben war ein balsamischer Geruch wahrnehmbar.

E. Stock (a. a. O.) beschreibt das mikroskopische Bild: Die Grundfarbe war gelblich bis farblos. Neben Schmutz- und Pflanzenteilchen waren wenig farbige Ein-

schlüsse zu sehen. Die wenigen hergestellten Schliffe zeigten feine Haarrisse und eine ähnliche Struktur, wie sie bisweilen der Chakazzi-Sansibar-Kopal aufwies. Stock läßt es dahingestellt sein, ob diese Struktur für den Lindikopal typisch ist.

Inhambanekopal, der in einigen Distrikten von Mozambique und dem Nyassalande gewonnen wird, stammt wahrscheinlich von Copaifera Gorskiana. Die Angaben über diesen Kopal, der keine besondere Rolle spielt, widersprechen sich außerordentlich. Er wird als geruchlos, dann wieder als wohlriechend beschrieben. Einmal soll er in kochendem Wasser, dann wieder erst bei 260° schmelzen usw. Die Eingeborenen nennen das Harz „Staka", „Stakate" oder „Inthlaka" und sollen es als Kauharz benutzen.

Die westafrikanischen Kopale.

Die westafrikanische Küste ist in einer Ausdehnung von ca. 5500 km von Benguela bis Sierra-Leone ein reiches Fundgebiet für Kopale. Der Export der westafrikanischen Kopale begann etwa 1820; die Ausfuhr nahm erst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts bedeutenderen Umfang an.

Der botanische Ursprung der westafrikanischen Kopale ist noch nicht sicher ermittelt. Das massenhafte Vorkommen von Kopalen in den jüngeren Erdschichten und ihre vielfach rollsteinartige Form macht es wahrscheinlich, daß das Harz nicht von Bäumen stammt, die sich an der Küste befinden. Man kann annehmen, daß es seinen Ursprung im Inneren des Landes hat und durch die Flüsse an die Küste gebracht wurde, wie dies für den Sierra-Leone-Kopal durch die Flüsse Pongas und Malaenzi nachgewiesen werden konnte. Wahrscheinlich findet noch immer ein derartiger Transport statt.

Zwischen den verschiedenen westafrikanischen Kopalen bestehen erhebliche Unterschiede. Schon Daniell machte darauf aufmerksam, daß besonders zwischen den Kopalen von Nord- und Südguinea bedeutende Unterschiede obwalten.

Wiesner trennt die westafrikanischen Kopale in zwei Gruppen, von denen die eine Gruppe die Sierra-Leone-Kopale, die andere die sehr übereinstimmenden Harze von Kongo, Angola und Benguela umfaßt.

Sierra-Leone-Kopal.

Als Stammpflanze wird Guibourtia copaifera angegeben. Der junge Sierra-Leone-Kopal, der nach Daniell von den lebenden Stämmen gewonnen wird, stellt kugel- oder tropfenförmige Stücke von 1 bis 3 cm Durchmesser dar.

Die Dichte ist etwa 1,06, die Härte gering. Die wohl nur im englischen Handel anzutreffenden Harze dieser Art haben einen schwachen balsamischen Geruch, sie sind gelblich und trübe.

Der wertvollere rezent-fossile Sierra-Leone-Kopal bildet rollsteinartige Stücke von 2 bis 3 cm Durchmesser, die fast farblos bis gelblich sind, homogen, durchscheinend bis durchsichtig, gelegentlich von einer papierdünnen opaken Verwitterungsschicht bedeckt. Die Dichte ist ca. 1,09, die Härte etwas geringer als die des Mozambiquekopals, mit dessen Verhalten beim Ritzen der Sierra-Leone-Kopal sonst übereinstimmt.

In den üblichen Lösungsmitteln ist Sierra-Leone-Kopal nur teilweise löslich; fast völlig löst er sich in Aether-Alkohol und in Amylazetat-Alkohol, wobei aber bei den verschiedenen Sorten verschiedene Verhältnisse der Lösungsmittel-Komponenten erforderlich sind. Ueber Schmelzpunkt und Dichte siehe S. 187, über die Kennzahlen die Tabelle am Schluß des Buches.

Die Hauptsorten mögen nach der recht guten Beschreibung von E. Stock angeführt sein, der diese Sorten auch mikroskopisch untersuchte:

1. Kieselkopal von Sierra Leone.

Er sieht wie kleine Rollsteine aus, ist teilweise farblos bis gelblich, geruch- und geschmacklos. Dabei ist er durchscheinend bis durchsichtig. Er ist der härteste der westafrikanischen Kopale und gleicht in dieser Eigenschaft dem Mozambiquekopal.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos. Ueber das ganze Stück sind raupenpuppenartige, goldgelbe Einschlüsse zerstreut. Das Bild macht den Eindruck einer sehr unregelmäßigen wellig-hügeligen Fläche. Daneben zeigen sich kraterähnliche Vertiefungen.

2. Eigentlicher Sierra Leone-Kopal.

Makroskopischer Befund: Er bildet große, unregelmäßige kugelige stalaktitische Stücke, hellgelb, durchscheinend, harzglänzend. Oberfläche wulstig, Bruch glasig. Geruch schwach terpentinähnlich.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos bis gelblichgrün. Auch hier zeigen sich schluchtenartige Vertiefungen. Die Ränder dieser Vertiefungen sind mit kristallinischen, farblosen, grünlichen, amethystfarbigen, gelbrötlichen und gelbbräunlichen Einschlüssen eingefaßt. Ueber das ganze Stück verteilt befinden sich quarzartige Gebilde.

8. Sierra Leone-Kopal naturell.

Makroskopischer Befund: Unregelmäßige kugelige und stalaktitische Stücke, die mit einer starken Schmutzschicht bedeckt sind. An einzelnen Stücken sind deutlich Holz- und Rindenstücke wahrnehmbar. Farbe hellgelb, durchscheinend bis durchsichtig. Bruch glasig flach. Geruch sehr schwach. Werden die Stücke wiederholt gewaschen, gleichen sie dem unter 2 benannten eigentlichen Sierra Leone-Kopal.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe farblos. Die Bildfläche ist übersät mit gelbbraunen, violetten und kaffeebraunen raupenartigen Gebilden, die zum Teil an den Rändern Einfassungen von Rauhreif haben. Die übrige Fläche ist teilweise überdeckt mit einer hellbräunlichen kristallinen Kruste, daneben zeigen sich auch hier die schluchtenartigen Vertiefungen.

Chemische Zusammensetzung: Die Chemische Zusammensetzung eines Sierra-Leone-Kopals wurde von Willner nach der Tschirchschen Methodik untersucht:

Aetherlöslicher Teil:

Sierra-Leonekopalsäure, durch Ammonkarbonatlösung extrahierbar, Schmelzpunkt 142°, $C_{35}H_{46}O_3$.	20%
Sierra-Leonekopalolsäure, in Sodalösung übergehend, $C_{21}H_{38}O_2$.	30%
(Beide Harzsäuren sind amorph.)	
α-Resen	8%
Aetherisches Oel	1—2%

Aetherunlöslicher Teil:

Sierra-Leonekopalinsäure, in Kalilauge, nicht in Soda- oder Ammonkarbonatlösung löslich. Amorph. $C_{14}H_{24}O_2$ (löslich in Alkohol-Aether)	15%
β-Resen	20%
Bassorinartige Substanz	5%
Asche	2—3%

Die S.Z. dieses Kopals war: S.Z.d. im Mittel 110; S.Z. ind. 124; die V.Z.k. 145; V.Z.h. 148.

Kongo-Kopale.

Als Kongokopale kann man eine Gruppe von hauptsächlich drei Kopalarten zusammenfassen, nämlich die eigentlichen Kongokopale, die Angola- und die Benguelakopale. Wiesner faßte diese Kopale als „Angola-Kopal-Gruppe“ zusammen, doch dürfte bei der weit größe-

ren Bedeutung der eigentlichen Kongokopale besser deren Name als Gruppenbezeichnung gebraucht werden. Tatsächlich liegt es so, daß diese Kopale kaum scharf unterschieden werden und die Sortierung mehr nach äußeren Merkmalen erfolgt. Es wird daher nicht selten vorkommen, daß Kopale der gleichen Herkunft bald diesen, bald jenen Namen erhalten.

Die Stammpflanze ist nach Gilg Copaifera Demeusii Harms; doch wird auch noch Cynometra sessiliflora Harms als Lieferantin von „Kongo"-Kopalen genannt.

Aeußere Beschaffenheit. Die Stücke sind teils rund, teils oval, im allgemeinen etwa vom Durchmesser 2—8 cm. Es kommen auch größere Klumpen vor. Die Stücke die meist hellgelb bis bräunlich sind, sind teils klar und homogen, teils milchig und trübe. Man sortiert sie nach Größe, Form, Farbe, Durchsichtigkeit, wie z. B. als groß, mittelstückig, Bohnen, Zungen, Staub, ferner als weiß, gelb, rot oder hell, weiß elfenbeinfarben, mittelfarben, dunkel usw., sowie als glasig, milchig usw.

Vielfach ist eine schwache Verwitterungsschicht zu erkennen. Der Bruch ist muschelig, glasglänzend. Die ursprüngliche Verwitterungsschicht, die meist an den Fundorten oder Verschiffungsplätzen entfernt wird, ist erdig und von schmutzig-bräunlicher Farbe.

E. Stock[272]) untersuchte einige Kongokopale mikroskopisch und beschrieb das Bild folgendermaßen:

„Im allgemeinen: Die Grundfarbe ist goldgelb. Die Ansicht macht den Eindruck eines wildzerklüfteten Gebirges, durchzogen von tiefen Abgründen. In den Vertiefungen sind amethyst- und rubinfarbige Körner eingestreut. Hie und da sieht man ein kleines eingeschlossenes Insektchen. Farnkrautartige Eindrücke sind über das ganze Bild zerstreut. Dieser Befund ist für sämtliche Handelsqualitäten maßgebend; ich habe alle Sorten eingehend durchgearbeitet und fand den Befund bei jedem neuen Präparat bestätigt. Liebhaber geistiger Getränke werden sich des sogenannten „Eiskümmels" erinnern. Gebilde, die an das Innere einer solchen Flasche erinnern, sind außerordentlich häufig anzutreffen."

Löslichkeit und Kennzahlen siehe Tabellen am Schluß des Buches.

Die chemische Zusammensetzung wurde von Tschirch und A. Engel[273]) untersucht, die im wesentlichen der von Tschirch ausgearbeiteten Methodik folgten.

---

[272]) E. Stock „Grundlagen" Bd. III.
[273]) Tschirch und Engel, Arch. Pharm. 1908, 300.

Der Kopal wurde zunächst in einen ätherlöslichen und einen in Aether unlöslichen Teil zerlegt.

Aetherlöslicher Teil:

Kongokopalsäure, amorph, Schmp. 115 bis 118°, in Sodalösung löslich, in alkohol. Lösung mit Bleiazetat fällbar. S.Z. 180, V.Z. 192—196, $C_{17}H_{27}COOH$ oder $C_{18}H_{29}COOH$ oder $C_{10}H_{31}COOH$.	48—50%
α-Kongokopaloresen	5—6%
Aetherisches Oel	3—4%

Aetherunlöslicher Teil:

(größtenteils in Alkohol-Aether 1:1 löslich).	
Kongokopalolsäure ($C_{21}H_{33}O.COOH$), amorph, in Sodalösung löslich, aus alkoholischer Lösung mit Bleiazetat fällbar, Schmp. 108—110°, S.Z. 165 bis 168, V.Z. 170.	
β-Kongokopaloresen	12%

Angola-Kopal.

Wie gesagt, sind Angola-Kopal und Kongokopal nicht prinzipiell verschieden. Als Stammpflanze werden die gleichen Bäume genannt. Gewöhnlich werden im Handel „Angola rot" und „Angola weiß" unterschieden. Der rote Angolakopal bildet entweder kleine unregelmäßig geformte rundliche Stücke von rötlicher bis rötlichgelber Farbe. Die Oberfläche ist rauh und zeigt bisweilen deutliche „Warzenbildung" (aber nicht so stark, wie etwa beim Sansibarkopal). Eine andere Art bildet flache, etwas gewölbte Platten, die in Splittern und bei dünnen Stücken durchsichtig sind. Der Geruch ist balsamisch, im Gegensatz zu der anderen Sorte, die oft einen erdigen, dumpfen Geruch aufweist. Bei beiden Arten ist der Bruch hell glasglänzend.

Weißer Angolakopal bildet kugelige, oft warzig genarbte Stücke bis zu einem Durchmesser von etwa 15 cm.

Recht gut werden vier verschiedene Sorten, je zwei von weißem und rotem Angolakopal von E. Stock[274]) beschrieben, der auch Dünnschliffe mikroskopisch untersuchte. Seine makroskopischen und mikroskopischen Befunde mögen hier im Originaltext Platz finden:

1. Angolakopal, rot.

Makroskopischer Befund: Er bildet kleine, rundliche, rötlichgelbe, meist unregelmäßige Stücke, die eine warzige Oberfläche und glasigen Bruch haben. Der Geruch ist schwach, muffig, kautschukartig.

---

[274]) E. Stock, Grundlagen, Bd. III.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe goldgelb. Das Bild zeigt ein wabenähnliches Aussehen. Die Ränder der „Waben“ sind dicht mit farblosen oder hellvioletten Kristallstückchen besetzt. Innerhalb der Waben findet man pflanzen- und baumartige Gebilde. Einschlüsse kleiner Insekten sind öfters wahrnehmbar neben Schmutz- und Pflanzenteilen.

2. Angolakopal, rot, flach.

Makroskopischer Befund: Dieser Kopal ist plattenförmig gewölbt. Man ist sehr gut in der Lage festzustellen, daß er an dem Stamme des Baumes angelegen haben muß. Er ist gelblich bestäubt, die Farbe ist teils gelb, teils rot. Die Oberfläche zeigt unregelmäßige Erhebungen mit runden und eckigen Eindrücken (Vertiefungen). In der Masse ist er undurchsichtig, an den dünnen Stellen durchsichtig und klar. Der Bruch ist muschelig, glasglänzend. Geruch angenehm, schwach balsamisch.

Mikroskopischer Befund: Bei gelbroter Grundfarbe ist die Wabenstruktur sehr deutlich sichtbar. Auch hier sind farblose und hell- bis dunkelviolette Kristallstückchen in großer Menge vertreten. Pflanzen-, Tier- und Schmutzeinschlüsse sind deutlich unterscheidbar, ein farbenprächtiges Bild, das sich der Schönheit des naturellen Stückes würdig anschließt.

3. Angolakopal, weiß.

Makroskopischer Befund: Bildet runde, kugel- oder knollenförmige, auch erbsen-, bohnen- bis faustgroße Knollen. Er ist hell, fast weiß, jedoch nicht immer klar und durchsichtig. Geruch schwach balsamisch. Die Oberfläche ist meist glatt, jedoch sind auch hier und da warzige Erhöhungen zu bemerken. Er ist bedeutend weicher als die rote Sorte.

Mikroskopischer Befund: Der mikroskopische Befund dieser Sorte ist derselbe wie bei der naturellen Qualität. Auch hier ist die wabenartige Struktur deutlich sichtbar.

4. Angolakopal, weiß, naturell.

Makroskopischer Befund: Große kugel- und knollenartige Stücke mit unregelmäßiger, teils warziger Oberfläche: Verwitterungsschicht grauweiß, schwach. Farbe gelblich, durchscheinend bis durchsichtig. Bruch splitterig, flachmuschelig. In den Stücken befinden sich Insekten- und Pflanzeneinschlüsse. Der Bruch ist glasartig, flach.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe weiß. Die Wabenstruktur tritt deutlich zutage. Die Ränder der

„Waben" sind mit farblosen und violettfarbigen Kristallen reichlich besetzt. Pflanzen- und Insektenteile in Mengen eingeschlossen.

Chemische Zusammensetzung: Nach Rackwitz enthält der Angolakopal ein ätherlösliches und ein ätherunlösliches Resen, wenig ätherisches Oel und eine Harzsäure, angeblich $C_{28}H_{36}O_3$.

Benguela-Kopale.

Der dritte Kopal der Kongokopal-Gruppe ist der Benguela-Kopal. Er kommt als gelber und weißer in den Handel. Auch hier möge die Beschreibung von E. Stock (a. a. O.) Platz finden, die die äußere Beschaffenheit der beiden Sorten, wie Verf. bestätigen kann, sehr gut trifft.

Benguela Kopal, gelb.

Makroskopischer Befund: Er bildet kleine plattenförmige oder größere wulstige, knollige Stücke, durchscheinend, hell, wenig und klar löslich. Jedoch kommen auch anders geformte Stücke vor, faustgroß und so groß wie ein Kinderkopf, deren Oberfläche oft sehr höckrig ist. Die deutlich sichtbare Verwitterungsschicht ist schwach. Der Kopal ist geruch- und geschmacklos.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe hellgelblich. Das Charakteristische bei diesem Kopal ist auch hier die „Wabenschicht", nur ist diese viel deutlicher ausgeprägt als beim Angolakopal. Die farbigen Randeinschlüsse fehlen gänzlich. In den Waben finden sich häufig bohrlochähnliche Vertiefungen. Schmutz- und Pflanzenteile sind äußerst selten.

Benguela Kopal, weiß.

Makroskopischer Befund: Dieser Kopal bildet durchweg größere Stücke als der gelbe Benguela Kopal. Sie sind hell- bis dunkelgelb. Der Geruch ist schwach.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe goldgelb. Auch dieser Kopal zeigt die „Wabenstruktur". Er hat viele Vertiefungen, die teilweise mit farbigen Einschlüssen angefüllt sind.

Die chemische Zusammensetzung wurde von Tschirch und A. Engel[275]), wie beim Benguelakopal untersucht. Sie entspricht durchaus den Befunden beim Kongokopal, was darauf schließen läßt, daß die ebenfalls nicht ermittelte Stammpflanze des Benguelakopals der des Kongokopals gleich ist oder ihr nahe steht.

---

[275]) Tschirch und Engel, Arch. Pharm. 1908, 305.

Aetherlöslicher Teil:

Bengukopalsäure (durchaus entsprechend der Kongokopalsäure), $C_{19}H_{29}$ COOH	45—45 %
α-Bengukopaloresen	3—5 %
Aetherisches Oel	3—4 %

Aetherunlöslicher Teil:

Bengukopalolsäure (der Kongokopalolsäure entsprechend), $C_{20}H_{31}COOH$	22 %
β-Bengukopalolresen $C_{32}H_{36}O_2$	14—16 %

Die Kongokopalsäure haben kürzlich K. H. Bauer und K. Gonser[276]) dargestellt, indem sie den Kopal nach dem Vorgehen von Engel mit Aether behandelten und aus der ätherischen Lösung die Säure mit 1prozentiger Sodalösung ausschüttelten. Die durch Ansäuern der sodaalkalischen Lösung erhaltene Rohsäure wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen der Lösung mit Bleiazetat in das Bleisalz übergeführt und aus diesem durch Aufschwemmen in Aether und Zufügen von alkoholischer Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt.

Die Säure schmolz bei 115—118°. Die von Engel angegebene Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_2$ wurde durch Elementaranalyse bestätigt, jedoch muß sie nach der Molekulargewichtsbestimmung verdoppelt werden. Die Kongokopalsäure ist also eine Dikarbonsäure $C_{36}H_{58}(COOH)_2$. Bauer und Gonser stellten noch durch Methylieren mit Diazomethan den Methylester als zähes gelbes Oel dar und wiesen nach, daß bei der Zinkstaubdestillation ein Gemisch von Benzol- und Terpenkohlenwasserstoffen erhalten wird.

Der Gruppe der Kongo- (oder Angola-)Kopale wird oft auch der Gabon- und der Loango-Kopal beigezählt. Wiesner aber sagt mit Recht, daß diese Kopale von einander und von den übrigen westafrikanischen doch so verschieden seien, daß man sie besser als besondere Sorten anführt.

Gabonkopal.

Gabonkopal besteht aus runden, fast immer etwas abgeplatteten Stücken von 1—8 cm Durchmesser. Die Oberfläche ist meist platt, manchmal stellenweise mit einer sehr dünnen kreidigen Kruste bedeckt, die von astartig verzweigten, mit erhabenen Rändern versehenen Sprunglinien durchsetzt ist. Die Körner sind weingelb, stellenweise blutrot und trübe, minder durchsichtig und mehr homogen als beim Kongokopal; die Bruchflächen sind muschelig, stellenweise splittrig, im frischen Zustande glasglänzend.

276) K. H. Bauer und K. Gonser, Chem. Umsch. 1926, 250.

Die Strichlinien sind auf frischer Bruchfläche glatt, auf alten Flächen splittrig. Beim Zerkauen haftet das Pulver schwach an den Zähnen, was sehr wenige Kopale tun. (Wiesner.)

E. Stock beschreibt das mikroskopische Bild eines Schliffstückes wie folgt:

„Bei farbloser bis gelblicher Grundfläche findet sich deutlich die „Wabenstruktur"; farbige Einschlüsse fehlen fast vollständig, dagegen sind Schmutz- und Pflanzenteilchen häufig."

Loango-Kopal.

Man unterscheidet weißen und roten Loango-Kopal. Letzterer ist homogener, durchsichtiger und härter als der weiße und besteht aus rötlichen oder bräunlichen Körnern und Stücken, die oft gefleckt sind. Die Verwitterungsschicht ist dünn. Der weiße Loango-Kopal ist weißlich bis gelblich. Die ursprüngliche Größe der Stücke ist auf mehrere Dezimeter zu schätzen, da die Stücke oft deutlich als Bruchstücke zu erkennen sind. Beim Kauen haftet das Pulver nicht an den Zähnen.

Der Bruch ist muschelig, der Geruch schwach und eigenartig erdig (nach Wiesner „muffig").

Das mikroskopische Bild eines Schliffes beschreibt E. Stock: „Grundfarbe farblos bis gelblich; das Bild einer Gebirgslandschaft mit schluchtenartigen Vertiefungen. Hier und da findet man farbige Einschlüsse, jedoch sind quarzartige Einschlüsse häufiger anzutreffen. Das Bild ähnelt dem Sierra-Leone-Kopal naturell."

Andere westafrikanische Kopale.

Weniger bekannte westafrikanische Kopale sind der Beninkopal, der kleine kugelige, knollige oder stalaktitische Stücke mit deutlicher Verwitterungsschicht bildet. Der Geruch ist schwach, wenig angenehm. Der Bruch ist glasig. In der Farbe gleicht er dem Akkrakopal (s. u.), doch ist er bedeutend weicher. Das mikroskopische Bild des Dünnschliffes erinnert an das der Sierra-Leone-Kopale. (Nach E. Stock a. a. O.)

Akkrakopal. Unregelmäßige Form von oft knochenartiger Gestalt. Farbe weiß bis gelb. Geruchlos nach E. Stock, nach Tschirch schwacher Kampfergeruch. Deutliche Verwitterungssicht.

Mikroskopisches Bild nach E. Stock: „Grundfarbe hellgelb. Die Bildfläche zeigt zahllose Risse und Sprünge, charakteristisch sind die zahlreichen kleinen bohrlochartigen Vertiefungen, die wohl von Lufteinschlüssen herrühren.

Die Ränder dieser Löcher haben an der einen Seite entweder ein braunes Kristallkorn sitzen oder sind deutlich gefärbt. Daneben sieht man farnkrautartige Gebilde."

Die S.Z. wird von Williams zu 46, von Kahan[277]) zu 122 angegeben, die V.Z. zu 132 bezw. 140, der Schmelzpunkt zu 180°. Kahan will sechs verschiedene Harzsäuren und drei Resene isoliert haben.

Kamerunkopal: Wiesner[278]) untersuchte einige Stücke aus dem Berliner botanischen Museum, die er als wahrscheinlich von einer Copaiba (Copaifera)-Art stammend ansieht. Die Stücke waren rundlich, knollenförmig, häufig warzig, auch zusammengeflossen, von grünlicher bis topasgelber Farbe. Die Oberfläche war entweder matt, oder das Harz war von einer feinen papierdünnen, manchmal etwas dickeren Verwitterungsschicht bedeckt. Facettenbildung wurde nicht beobachtet. Bruch muschelig, glasglänzend. Strichlinien auf frischer Bruchfläche fast plitterfrei, auf alter splitterig. Die Härte nahezu gleich der des Steinsalzes. Dichte nach Entfernung der Luft 1,08. Beim Kauen zerfiel der Kopal in ein feines, nicht an den Zähnen haftendes Pulver. Beim Reiben auf der Hand gab sich ein deutlicher, balsamischer, etwas terpentinartiger Geruch zu erkennen.

Nach Harms[279]), der den Kopal sonst ebenso beschreibt, ist die Stammpflanze wahrscheinlich Copaifera Demeusii Harms.

Nach E. Stock zeichnet sich das mikroskopische Bild von Dünnschliffen des Kamerunkopals durch bienenwabenartige Struktur aus; auch bohrlochartige Vertiefungen sind zu bemerken.

Nach Rackwitz ist ein ätherunlösliches und ein ätherlösliches Resen, sowie eine Harzsäure, $C_{31}H_{86}O_8$, zugegen.

Der Schmelzpunkt wird zu 110° („unterer" Schmelzpunkt) und 120° („oberer" Schmelzpunkt) angegeben.

Südamerikanische Kopale.

Die südamerikanischen Kopale sind recht wenig bekannt, obwohl diese Kopale von noch lebenden Bäumen abstammen und (nach Wiesner) von den Rinden der Stammbäume oder von deren Wurzeln abgenommen werden.

Als Stammpflanzen werden verschiedene genannt. Doch kann die Abstammung von einer Trachylobiumart nach Wiesner nicht zutreffen, weil diese Art auf die

277) Tschirch und Kahan, Arch. Pharm. 1910, 442 ff.
278) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs. 346 (nach J. Henry, L'Agricult. prat. pays chaudes, 1909).
279) Harms, Notizblätter des Berliner botanischen Gartens 1910, 175.

alte Welt beschränkt ist. Die Abstammung von Izikaarten ist gleichfalls auszuschließen, da Elemiharz und Takamahak, die von Izikaarten abstammen, einen wesentlich anderen Charakter haben. Die Abstammung brasilianischer Kopale von Vouapa phaselocarpa Mart., die Henkel angibt, läßt Wiesner dahingestellt. Dagegen erklärt er die Abstammung von Hymenaeaarten für unzweifelhaft. Die Spezies aber ist noch nicht sicher gestellt. Man findet Hymenaea Courbaril und Hymenaea stilbocarpa angegeben. Ersterer Baum dürfte die Hauptmenge des in den Handel kommenden südamerikanischen Kopals liefern.

Das Harz von Hymenaea Courbaril wird von Wiesner wie folgt beschrieben:

„Knollenförmige Stücke, bis zu 10 cm Durchmesser. Die Stücke sind von einer höchstens 2 mm dicken, weißen, kreidigen, innen grauweißen hyalinen Kruste bedeckt. Die Oberfläche ist unregelmäßig höckerig; im Querbruch erscheint sie oft schön wellenförmig. Die Farbe geht vom Gelb bis zu tiefem (Flaschen-)Grün. Namentlich die grünen Stücke sind sehr klar und homogen. Unterer Schmelzpunkt 77°, oberer 115°; Dichte 1,082. Bruch eben oder nur schwach gekrümmt, glatt und fettglänzend. Strichlinien sind auf alter und frischer Bruchfläche splitterfrei. Mit Leinen- oder Baumwollzeug gerieben, werden die Bruchflächen matt. Beim Kauen wird das Harz weich und haftet stark an den Zähnen. Der Geschmack ist bitter, der Geruch unangenehm leimartig."

Schon von Wiesner und dann auch von Tschirch ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß unter dem Namen Brasilkopal keineswegs immer ein wirklicher Brasilkopal, also ein südamerikanischer, im Handel erscheint, sondern daß nicht selten auch westafrikanische Kopale diesen Namen tragen.

Diese Behauptung findet eine gewisse Stütze in dem mikroskopischen Bild des Dünnschliffes eines „Brasilkopal rötlich", das E. Stock[280]) beschreibt. Dieser Kopal zeigte nämlich genau die gleichen „spinngewebs- oder wabenähnlichen Gebilde", die die westafrikanischen Kopale aufweisen. Auch andere Eigenschaften, wie der terpentinartige Geruch, der flachmuschelige, glasglänzende Bruch, die an einzelnen Stücken wahrnehmbare „Gänsehaut" spricht für die Identität dieses Kopals mit einem westafrikanischen.

Dagegen beschreibt E. Stock (a. a. O.) zwei andere „Brasilkopale", nämlich „Brasilkugelkopal" und einen „südamerikanischen Kourbarilkopal" fast genau so, wie Wies-

[280]) E. Stock, Grundlagen, Bd. III.

ner dies getan hat (s. o.) Bei diesen Kopalen waren auch die mikroskopischen Bilder der Dünnschliffe ganz anders. Vor allem fehlte die Wabenstruktur, die für einige westafrikanische Kopale (Kamerun-, Angola-, Benguela- und Gabonkopal) charakteristisch zu sein scheint.

Das mikroskopische Bild der Dünnschliffe der letztgenannten, zweifellos echten südamerikanischen Kopale beschreibt E. Stock, wie folgt:

„Grundfarbe farblos. Viele Schmutz- und Pflanzeneinschlüsse. Daneben sind über die ganze Fläche hellgrüne, blaugrüne, hell- und dunkelblaue Kristalle verteilt, die dem Bild ein farbenprächtiges Aussehen geben. Die ganze Fläche ist wellenförmig" usw.

Eine andere Art von südamerikanischen Kopalen wird als Demerara- oder Kolumbiakopal bezeichnet.

Zwei echte Kopale dieser Art aus der Helffenbergischen Sammlung stammend und einen von der bekannten Harzimporteurin, der Fa. Worlée, Hamburg, stammend, beschreibt E. Stock:

1. Demerarakopal (Handelsmuster).

Mikroskopischer Befund: Flache, knochenartige, länglichrunde oder stalaktitische Stücke von meist gelblicher Farbe. Die Stücke sind durchweg durchsichtig und haben flachen, glasglänzenden Bruch. Geruch angenehm, schwach. Gleicht dem Akkrakopal, wird aber als „südamerikanischer Kopal" gehandelt.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe goldgelb. Ueber die Stücke verteilt befinden sich bräunlich-violette Einschlüsse mit einzelnen quarzartigen Körnchen bedeckt. Von diesen Einschlüssen ziehen sich „waben- bis spinnengewebeähnliche" Verzweigungen über das ganze Stück, daneben sind violettfarbige Körnchen verteilt.

Dieser Kopal ist zu den westafrikanischen Kopalen zu zählen.

2. Kolumbiakopal naturell (Dieterich).

Makroskopischer Befund: Verschiedenartige große, meist knochenartige Stücke von goldgelber Farbe. Bruch flach, glasglänzend, stellenweise matt. Verwitterungsschicht gelbweiß bis gelbrot. An den einzelnen Stücken sind deutlich Rinden- und Wurzelreste sichtbar. Geruch schwach, angenehm terpentin-kampferartig.

Mikroskopischer Befund: Grundfarbe goldgelb. Die Stücke sind mit kraterähnlichen Vertiefungen reichlich durchzogen, die mit dunkelvioletten Kristallkörnchen angefüllt sind. Bei allen Präparaten habe ich (Stock) die bei

den westafrikanischen Kopalen charakteristischen „waben- oder spinnengewebeähnlichen“ Verzweigungen nicht entdecken können.

3. **Garantiert echter, direkt importierter Demerara-(Kolumbia-)Kopal (von Worlée).**

Sowohl der makroskopische wie auch der mikroskopische Befund stimmen mit dem unter 2 beschriebenen Kopal vollkommen überein.

Kopalöle der westafrikanischen Kopale.

Ueber die Kopalöle finden sich relativ sehr wenige Angaben, was eigentlich um so verwunderlicher ist, als diese Oele in der Lackindustrie in ziemlich großen Mengen abfallen, ohne daß eine besondere Verwendung bisher gelang. Es ist aber sicher anzunehmen, daß bei eingehenderer Untersuchung dieser Oele sich eine ökonomischere Ausbeutung findet als eine gelegentliche Verwendung als Lösungsmittel und als Firnisersatz, wie es heute noch der Fall ist.

Die folgenden Angaben sind einer Abhandlung von P. Pooth[281]) entnommen, beziehen sich allerdings nur auf die äußere Beschaffenheit und die Menge verschiedener Fraktionen:

Loango-Kopal-Oel.

bis ca. 118°	4%	sauer reagierendes, stechend riechendes Wasser.
140—220°	10%	helles, stechend riechendes Oel von saurer Reaktion, an der Luft sich rot färbend.
240—320°	30%	hellgrünes, sauer reagierendes Oel mit blaugrüner Fluoreszenz.
320—330°	20%	sirupartige, rotgelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch und grüner Fluoreszenz.
330—345°	18%	weinrotes, grün fluoreszierendes Oel von saurer Reaktion, teerartig riechend.

Im Retortenhals hatte sich ein neutraler wachsartiger gelber Körper niedergeschlagen.

Benin-Kopal-Oel.

Bis 120°		wenige Tropfen Wasser.
120—145°	4%	schwach grünes, ätherisches, charakteristisch riechendes Oel, an der Luft gelb werdend.
145—185°	5%	hellgrünes, leicht bewegliches Oel.
185—251°	6%	dickflüssiges gelbes Oel.

281) P. Pooth, Farb.Ztg. 1913, 18, 2369.

251—276°	8 %	dunkelgelbes Oel.
276—295°	7,5 %	braungelbes Oel.
295—337°	38 %	braungelbes fluoreszierendes Oel, nach Teer riechend.

Das von Säure befreite Gesamtdestillat siedete zwischen 135 und 238°, hauptsächlich bei 198—202°.

Angola (rot)-Kopal-Oel.

Von 110° ab	4 %	Wasser.
150—170°	4 %	leicht bewegliches, hellgelbes, an der Luft rötlich werdendes Oel von saurer Reaktion.
170—190°	14,5 %	grünliches, sauer reagierendes Oel.
190—210°	5 %	dunkelgrünes, neutrales Oel von empyreumatischem Geruch.
210—345°	40 %	braungrünes, fluoreszierendes Oel von teerartigem Geruch.

Brasil-Kopal-Oel.

bei ca. 100°		etwas Wasser.
140—160°	6 %	hellgelbes, leichtbewegliches Oel, das nach Terpenen roch.
160—200°	12 %	gelbgrünes Oel, das nach Terpentinöl roch.
250—270°	22 %	grünes Oel.
270—290°	15 %	Oel mit grüner Fluoreszenz.
290—300°	7,5 %	gelbes, dickflüssiges Oel.

Kolumbia-Kopal-Oel.

130—140°		gelbes Oel.
170—190°		gelbgrünes, fluoreszierendes Oel.
220—260°	9 %	grünes Oel.
260—270°	16 %	grünes, vollkommen klares Oel.
270—290°	16 %	grünlichgelbes Oel.
290—300°	6 %	gelbes, fluoreszierendes Oel.

Ueber 300° destillierte eine gelbe dickflüssige Masse über, die nach dem Erkalten kristallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurden Kriställchen vom Schmelzpunkt 175—180° erhalten.

Bernsteinsäure konnte im Destillat in keinem Falle nachgewiesen werden, dagegen Ameisen- und Essigsäure.

Kamerunkopal gab ähnliche Destillate wie Angolakopal, Akkrakopal ähnliche wie Benin-Kopal.

2. Papilionaceae.

a. Tolubalsam (Balsamum tolutanum).

Der Tolubalsam ist der Harzsaft der Myroxolon balsamum (L) Harms, der besonders im nördlichen Südamerika und zwar vornehmlich am unteren Lauf des

Magdalenenstromes gewonnen wird. Die Pflanze enthält ursprünglich kein Harz und keine Harzgänge. Erst bei Verwundung entsteht das Harz als pathologisches Exkret zwischen Holz und Rinde.

Zur Gewinnung werden in großer Zahl bis ins Holz hinein V-förmige Schnitte gemacht. Unter dem Winkel des V werden Gefäße (Flaschen, ausgehöhlte Früchte usw.) angebracht, in die das austretende Harz abfließt.

Aeußere Eigenschaften. Der frische Tolubalsam ist eine zähflüssige braungelbe Masse, die in dünnen Schichten durchsichtig ist. Unter dem Mikroskop sind zahlreiche kristallinische Ausscheidungen, namentlich Zimtsäure, zu erkennen. Der Balsam des Handels ist gewöhnlich zu einer rötlich-braunen Masse erstarrt und bildet häufig kristallinische Stücke.

Der Geruch ist angenehm balsamisch, der Geschmack etwas säuerlich, würzig und nur wenig kratzend.

Die Dichte ist etwa 1,2. Der Schmelzpunkt des erstarrten Balsams liegt bei 60—65°, Erweichung tritt schon bei etwa 30° ein.

Mikroskopisch läßt sich eine homogene Grundmasse von Kristallen der Zimt- und Benzoesäure unterscheiden. Bei Behandlung mit Alkohol wird die Grundmasse und die Benzoesäure schneller gelöst als die Zimtsäure, so daß diese dann deutlich hervortritt.

Tolubalsam ist in Alkohol im Verhältnis 1:1 löslich, in Benzol 1 : 3, in Chloroform 2 : 1, in Eisessig 1 : 1, teilweise löslich in Schwefelkohlenstoff, in Terpentinöl zu 1/4 bis 1/3 löslich, nicht löslich in Petroläther.

Chemische Zusammensetzung. Nach den Untersuchungen von Tschirch ist der Hauptbestandteil der Benzoesäureester eines Resinols (oder Resinotannols), in dem er eine Methoxyl- und eine Hydroxylgruppe nachweisen konnte. Die Formel gibt Tschirch zu $C_{16}H_{14}O_3(O.CH_3)(OH)$ an; er sieht in diesem Körper ein Homologes des Peruresinols (s. Perubalsam). Das Resinotannol ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether und Chloroform, löslich in Azeton, Ammoniak und Eisessig. In Chloroform + Aether ist es teilweise löslich, nicht aber in Benzol + Petroläther. Das Resinotannol bedingt die Grünfärbung der alkoholischen Lösung des Harzes mit Eisenchlorid.

Außer dem Ester sind noch Benzoe- und Zimtsäure teils in freiem Zustande (12—25%) vorhanden, teils als Benzylester (7—8%), wobei die Menge der Benzoesäure überwiegt. Etwas Vanillin (ca. 0,5%), ein wenig Bitterstoff und etwa 1,5—3% eines bei 160—170° siedenden ätherischen Oeles ($C_{10}H_{16}$) bilden den Rest. Das Oel (Tolen) ist optisch aktiv ($[\alpha]D = -54$ bis $-58°$). Es enthält außer Terpen

noch die Bestandteile des Zinnameins. Bei der trockenen Destillation entsteht auch eine relativ große Menge von Toluol, das seinen Namen eben von diesem Balsam erhalten hat.

Kennzahlen und Untersuchung.

Die Säurezahl liegt nach Angaben von E. und K. Dieterich etwa zwischen 115 und 160, die Verseifungszahl zwischen 155 und 180. Die Differenzzahl ist 30—40, nach Beckurts und Brüche ca. 55—70.

Die alkoholische Lösung des Tolubalsams reagiert auf Lakmuspapier sauer und färbt sich mit Eisenchlorid grün (s. o.).

Die Handelsbalsame sollen nach K. Dieterich meistens mit Kolophonium „gehärtet" sein. Die verschiedenen Angaben über die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff führt Dieterich auf einen mehr oder weniger großen Verschnitt mit Kolophonium zurück. Für reinen Balsam möchte er eine Höchstgrenze der Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff von 25% annehmen, worin er sich in Uebereinstimmung mit der britischen Pharmakopoe befindet, die einen Maximalgehalt an CS_2-Löslichem von 25% festsetzt.

Braitwaite prüft auf Kolophonium, indem er einen Teil Balsam erst mit fünf Teilen Schwefelkohlenstoff und dann nochmals mit zwei Teilen auszieht. Der Abdampfrückstand des filtrierten Extraktes soll kristallinisch sein und eine V.Z. von mindestens 300 aufweisen. Eine geringere V.Z. würde auf Kolophonium oder andere Harze hinweisen.

Die Anforderungen des D. A. B. VI sind folgende:

Tulobalsam soll eine bräunliche, zähflüssige bis knetbare, von Kristallen durchsetzte Masse darstellen, die nach dem Austrocknen (auf dem Wasserbade) zu einem gelblichen Pulver zerreiblich ist.

Tolubalsam soll von angenehm aromatischem, an Vanille erinnerndem Geruch und schwach säuerlichem, kratzendem Geschmack sein. In siedendem Weingeist löst es sich zu einer blauen Lakmuspapier rötenden Lösung, die durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. In Chloroform und Kalilauge oder siedendem Weingeist löst er sich klar oder nur schwach trübe, nur wenig in Schwefelkohlenstoff.

S. Z.: 112—168.
V. Z.: 154—210.

Die Säurezahl wird indirekt bestimmt: 1 g Tolubalsam wird in 50 ccm Weingeist gelöst, 10 ccm weingeistiger n/2-Kalilauge und 200 ccm Wasser zugegeben, die Lösung mit 1 ccm Phenolphtalein versetzt und bis zur Entfärbung mit n/2-Salzsäure titriert.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird 1 g Balsam in 50 ccm Weingeist gelöst, mit 20 ccm weingeistiger n/2-Kalilauge versetzt und 1/2 Stunde im Wasserbad erhitzt, dann wird mit 200 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von Phenolphtalein zurücktitriert.

Erhitzt man 1 g Tolubalsam mit 5 ccm Wasser kurze Zeit zum Sieden, so muß das klare Filtrat beim Kochen mit 0,03 g Kaliumpermanganat den Geruch des Benzaldehyds entwickeln. 5 g Tolubalsam werden mit 30 g Schwefelkohlenstoff in einem Kölbchen am Rück-

flußkühler auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Schwefelkohlenstofflösung wird nach dem Filtrieren vorsichtig eingedunstet und der Rückstand mit 5 g Petroläther aufgenommen. Das Filtrat darf beim Schütteln mit 10 ccm Kupferazetatlösung nicht grün gefärbt werden (Kolophonium). 1 g Tolubalsam darf nach dem Verbrennen höchstens 0,01 g Rückstand hinterlassen.

Die britische Pharmakopoe verlangt S.Z. = 107—143 und V.Z. = 170—202, zieht also engere Grenzen als das deutsche Arzneibuch.

Nach Angabe von Wiesner hat wahrscheinlich der Hofapotheker der Königin Elisabeth den ersten Tolubalsam in Händen gehabt. Am Ende des siebzehnten Jahrhunderts war der Tolubalsam in England verbreitet, auf dem Kontinent erst im achtzehnten Jahrhundert. Er fand dann die gleiche Verwendung, wie auch heute noch: als Auswurf förderndes und milderndes Mittel bei Brustleiden und zu Parfümeriezwecken.

β. Perubalsam (Balsamum Peruvianum).

Der Perubalsam stammt von Myroxylon balsamum var. Pereirae, eines in Zentralamerika, in San Salvador, heimischen Baumes (daher wird in Frankreich auch der Name „baume de St. Salvador“ neben „baume de Pérou“ benutzt). Der Baum wächst nur auf einem recht beschränkten Distrikte tiefer landeinwärts, entweder geschlossene Bestände bildend oder mit anderen Bäumen vergesellschaftet[282]). Aller im Handel erscheinende Perubalsam kommt von dem zwischen Libertad und Akahuatla liegenden Teil der sogen. „Balsamküste“.

Der Perubalsam ist ein typisch pathologisches Produkt. Weder Flückiger[283]), noch Moeller[284]) noch auch Tschirch[285]) konnten in der Rinde oder im Holze Balsamgänge finden.

Die Gewinnung wird verschieden berichtet. Nach Dorat (s. Fußnote [282]) werden die Stämme an vier Seiten mit Hämmern oder Beilen so lange beklopft, bis sich die Rinde ablöst. Nach einigen Tagen wird die gelockerte Rinde mit Harzfackeln angebrannt. Sobald die Balsamabscheidung beginnt, wird die Wundstelle mit Lappen bedeckt, die sich mit Balsam vollsaugen. Durch Auskochen der Lappen mit Wasser erhält man dann den Balsam. Auch durch Auswringen der Lappen wird ein Teil gewonnen.

---

[282]) Wiesner. Rohstoffe des Pflanzenreichs nach Angabe von Dorat und Hanbury (Science papers, herausgegeben von Ince, London 1876).
[283]) Flückiger, Pharmakognosie, 3. Auflage S. 187.
[284]) J. Moeller, Ztschr. d. allg. österr. Apothekervereins 1896.
[285]) Tschirch, Arch. Pharm. 1894, 70.

Nach einer anderen von Wiesner (a. a. O.) angeführten Beschreibung wird das Zeug in die durch Ablösung der Rinde entstandenen Wunden gesteckt und mit Holznägeln dort festgehalten, ohne daß eine Erwärmung stattfindet. Der aufgesaugte Balsam wird durch Pressen gewonnen. Erst dann wird durch eine bis zur Verkohlung gehende Erhitzung der Rinde der Balsamfluß noch gesteigert. Endlich wird dann die Rinde abgeschält und aus ihr noch Balsam durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Dieser letzte stellt die schlechteste Sorte dar und heißt im Ursprungslande „balsamo de cascaro".

Ein Baum läßt sich etwa dreißig Jahre hintereinander ausbeuten, wenn stets wieder neue Stellen in Angriff genommen werden und die alten Wunden zur Regeneration Zeit haben.

Aeußere Beschaffenheit. Perubalsam stellt eine ziemlich dünnflüssige, nicht fadenziehende und nicht klebende Masse dar, deren Farbe in dünnen Schichten gelb, in dickeren braunrot bis schwarzbraun ist. Gute Sorten sind klar und zeigen auch im Mikroskop völlige Homogenität. Schlechtere Sorten sind mehr oder weniger trübe. Der Geschmack ist scharf und kratzend; ganz frischer Perubalsam soll milde schmecken. Der Geruch ist angenehm, nach Benzoeharz und Vanille.

Die Dichte beträgt 1,14 bis 1,16 (siehe auch unten), der Brechungsindex bei 20° ist etwa 1,593. An der Luft trocknet der Perubalsam auch bei längerem Stehen nicht ein.

In Alkohol, Amylalkohol, Azeton und Chloroform ist Perubalsam klar löslich. Nach Mauch[286]) ist Perubalsam auch in der gleichen Menge 80prozentigem Chloralhydrat klar löslich. Mit dem dritten Teile an Schwefelkohlenstoff tritt Lösung ein, bei Vermehrung des Schwefelkohlenstoffes tritt Ausscheidung einer harzigen Masse ein. Mit höchstens 50% fettem Oel, etwa 25% Kopaivabalsam und nur 12% Terpentinöl ist Perubalsam ebenfalls mischbar; größere Zusätze lösen sich nicht mehr im Perubalsam auf.

Chemische Zusammensetzung. Der Hauptbestandteil, der dem Balsam die flüssige Beschaffenheit verleiht und dessen Menge etwa 60—75% beträgt, ist das sogenannte Zinnamein[287]), eine Mischung von viel Benzoesäure-Benzylester, $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$, und weniger Zimtsäurebenzylester, $C_6H_5CH:CHCOO.CH_2C_6H_5$. Das „Zinnamein" destilliert fast völlig bei 298—302° über. Auch freie Zimtsäure wurde im Zinnamein gefunden, ferner von Thoms[288]) eine

[286]) Mauch, Dissertation, Straßburg 1899.
[287]) Der Name stammt von Fremy (Ann. 30, 326).
[288]) Thoms, Arch. Pharm. 1899, 271.

kumarinartig riechende, flüssige Verbindung von alkoholischem Charakter, die er Peruviol nannte und der er die Formel $C_{13}H_{22}O$ gab. Auch eine Säure vom Schmelzpunkte 79—80°, wahrscheinlich Dihydrobenzoesäure, konnte Thoms isolieren.

Die harzartige Substanz des Perubalsams wurde von Tschirch und Trog[389]) näher untersucht. Sie wurde durch Behandeln des Balsams mit Schwefelkohlenstoff als „Reinharz" ausgeschieden und Peruresin genannt. Das Peruresin stellte sich als ein Ester der Zimtsäure heraus. Der alkoholische Paarling, Peruresinotannol, soll die Formel $C_{18}H_{19}O_4.OH$ haben.

Der Harzester wurde gewonnen, indem der Balsam in Aether gelöst, und die ätherische Lösung mit 2prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt wurde. Der Harzester ging in die alkalische Lösung über und konnte aus ihr durch Fällen mit Säure gewonnen werden. Von den mitausfallenden freien Säuren wurde er durch Waschen mit warmem Wasser befreit. Durch Erwärmen mit Natronlauge wurde der Harzester verseift, indem täglich durch Ausfällen mit Säure und Herauslösen mit Wasser die entstandene Säure entfernt wurde. Erst nach zwei Wochen war der Ester völlig verseift. Das Resinotannol fiel dann nicht mehr fadenziehend, sondern pulverig aus. Durch Lösen in Alkohol und Zufügen von starker Kalilauge konnte u. a. die Kaliverbindung $C_{18}H_{19}O_5K$ abgeschieden werden.

Die Menge des Zimtsäurebenzylesters im Zinnamein wurde von verschiedenen Autoren verschieden gefunden. Während Tschirch und Trog nur sehr wenig dieses Esters fanden, fand Thoms immerhin zwei Drittel der Menge an Benzoesäure-Benzylester. Es sind offenbar große Schwankungen in der Zusammensetzung zu finden.

Untersuchung des Perubalsams.

Perubalsam wird viel und teilweise sehr geschickt verfälscht, so daß die Fälschung oft sehr schwer zu entdecken ist. Harze, wie Terpentin, Kolophonium, Benzoe, Kopaivabalsam, Gurjunbalsam, Styrax usw., ferner fette Oele dienen zum Verschnitt. Auch wird ein Gemisch von natürlichem Perubalsam und Kunstbalsam, der hauptsächlich aus den Bestandteilen des Zinnameins zusammengesetzt ist, nicht selten angetroffen.

Qualitative Proben sind sehr unzuverlässig. Größere Mengen von fetten Oelen können oft durch unvollständige Löslichkeit in 80prozentiger oder besser in 60prozentiger

[389]) Tschirch und Trog, Arch. Pharm. 1894, 70.

Chloralhydratlösung entdeckt werden. Die einzige Möglichkeit zur sicheren Ermittlung bieten die quantitativen Reaktionen.

Die wichtigsten Daten sind: Säurezahl, Verseifungszahl, Menge und Verseifungszahl des Zinnameins:

Bestimmung der Säurezahl: Nach K. Dieterich soll die Säurezahl in möglichst verdünnter Lösung bestimmt werden. Er wendet 1 g Balsam an, den er in 200 ccm 96prozentigem Alkohol löst.

Die Säurezahl ist nach Dieterich 68—80, nach anderen Angaben 40—80.

Krull und Goester[200]) bezeichnen als wahre Säurezahl diejenige, die durch Titration eines Auszugs mit Petroläther oder 40prozentigem Alkohol feststellbar ist. Bei dem gewöhnlichen Verfahren würden verseifbare Stoffe, Verbindungen von Harzsäuren, mit bestimmt. Die wahre Säurezahl ist nach ihnen maximal 21. Ein wertvolles Kennzeichen sei das Verhältnis der nach üblichem Verfahren und der im Petrolätherextrakt bestimmten Säurezahlen. Dieses Verhältnis ist bei echten Balsamen 3,3 bis 5,6. Werte unter 3 zeigen eine Verfälschung des Balsams an.

Bestimmung der Verseifungszahl: Die Verseifungszahl kann entweder wie üblich, heiß oder kalt (nach Dieterich) bestimmt werden: 1 g Balsam wird mit 50 ccm Petroläther (Dichte = 0,70) und 50 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge übergossen und unter häufigem Schütteln 24 Stunden stehen gelassen.

Die Verseifungszahl ist nach Dieterich 240—270, nach anderen Angaben 220—260.

Die Differenzzahl wird zu 155—206, von Dieterich zu 188—196 angegeben.

Zinnameinbestimmung:

1. Methode des D. A. B. VI: 2,5 g Perubalsam, 5 g Wasser und 5 g Natronlauge (10prozentig) werden 10 Minuten mit 30 ccm Aether kräftig geschüttelt. Dann werden 3 g Traganthpulver zugesetzt und nochmals kräftig geschüttelt. Von der klar filtrierten Lösung werden 24 g (= 1,9 g Balsam) verdunstet. Das Gewicht des Rückstandes (½ Stunde bei 100° getrocknet) muß mindestens 1,07 g betragen = 56 %.

2. Nach K. Dieterich: 1 g Balsam wird mit Aether gelöst und mit 20 ccm einer 2prozentigen Natronlauge einmal im Scheidetrichter gut ausgeschüttelt, dann wird getrennt und die ätherische Lösung der Selbstverdunstung überlassen. Ist der Aether verdunstet, dann läßt man 12 Stunden im Exsikkator stehen und wägt, worauf man wieder 12 Stunden lang im Exsikkator stehen läßt und dann wägt. Das Mittel aus beiden Zahlen sieht er als den wahren Zinnameingehalt an.

Der Zinnameingehalt ist nie unter 50 %. Das D.A.B. schreibt einen Mindestgehalt von 56 % vor. Dieterich gibt als Gehalt reiner Balsame nach seinen Untersuchungen 65—77 % an. Verfasser kann dem nur zustimmen. Bei 8

[200]) Krull und Goester, Pharm. Weekbl. 61, 481.

authentisch reinen Balsamen waren die Zahlen bei 5 Proben zwischen 64,8—68,5; bei einer Probe 73,5 und bei den beiden letzten 76,3 und 76,6.

Die Verseifungszahl (heiß) des Zinnameins ist mindestens 235.

Nach Dieterich ist es auch wertvoll, die Menge der Harzester zu bestimmen, indem man die von dem ätherischen Zinnameinauszug getrennte wäßrig-alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure ansäuert, auf gewogenem Filter absaugt und mit möglichst wenig Wasser nachwäscht. Das bei 80° getrocknete Harz wird in Prozent angegeben. Dieterich fand 20—28% Harzester und ein Verhältnis von Harzester zu Zinnamein wie etwa 1:3. Verhältniszahlen von 1:2 und darüber, sowie von 1:5 und darunter lassen auf Verfälschung schließen.

Da durch geschickte Fälschung die Kennzahlen des Balsams nicht notwendig verändert werden oder wenigstens in den zulässigen Grenzen bleiben können, müssen außer der Kennzahlenbestimmung noch weitere Prüfungen ausgeführt werden.

Als eine sehr wertvolle Probe kann der Verf. die Enz-Hagersche Probe[291]) bezeichnen:

Einige Tropfen Balsam werden mit ca. 10 ccm eiskaltem Petroläther geschüttelt. Bei reinem Balsam haftet dieser dann an der Wand fest, während der Petroläther klar bleibt. Verschnittene Balsame werden beim Schütteln flockig und der Petroläther bleibt längere Zeit trübe.

Ferner ist eine ganze Reihe von Farbenreaktionen beschrieben worden, deren Wert nach Erfahrungen des Verf. aber nur sehr bedingt ist. Der Vollständigkeit halber sollen einige hier angeführt werden, aber mit dem ausdrücklichen Hinweis darauf, daß sie nur dann bei dem Urteil mitsprechen können, wenn auch andere Kennzeichen, vor allem veränderte Kennzahlen auf einen Verschnitt deuten. Auf Grund von Farbenreaktionen allein ist eine Beurteilung des Balsams nicht möglich.

Die Farbenreaktionen weisen mitunter auf die Anwesenheit von Kunstbalsam hin.

K. Dieterich[292]) hat folgende, als „Zonenreaktion" bezeichnete Reaktion beschrieben:

0,5 g Balsam werden in Aether gelöst; die filtrierte Lösung wird mehrmals mit 2prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt. Dann wird die wäßrige alkalische Lösung von der ätherischen getrennt. 2—3 ccm der ätherischen Lösung werden zunächst vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, worauf Salzsäure über die Schwefelsäure unter die ätherische Lösung geschichtet wird. Ueber der Schwefelsäure bildet sich die „untere", über der Salzsäure die „obere" Zone aus.

Dieterich fand folgendes:

[291]) Süddeutsche Apoth. Ztg. 1913, 73.
[292]) K. Dieterich, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 1913, 62.

	Obere Zone	Untere Zone
Echter alter Balsam	rotbraun	rot
Echter Balsam	schmutzigbraun	rot
Kunstbalsam	blaugrün	rötlichbraun
Perugen	smaragdgrün	rötlichbraun

Dieterich[293]) beobachtete dann später, daß ein sehr alter, zweifellos reiner Perubalsam eine, wenn auch vorübergehende grüne Zone gab, die dann der normalen rotbraunen Platz machte.

H. Wolff[294]) fand aber, daß ein Balsam, der ursprünglich keine grüne „untere" Zone gab, nach einigen Jahren eine smaragdgrüne Zone zeigte. Weiter fand er bei zwei Balsamen, daß sie sich einzeln genau wie Dieterichs echte Balsame verhielten, in Mischung aber eine smaragdgrüne untere Zone gaben, die erst nach längerer Zeit einer rotbraunen Zone Platz machte.

Wolff glaubt daher, daß es sich um eine Kuppelungsreaktion handelt, so daß von den zwei Balsamen jeder eine Komponente enthielt und daß sie für sich allein nicht, aber wohl in Mischung reagieren konnten. Eine dieser Komponenten kann vielleicht durch Oxydation im Laufe der Zeit gebildet werden, so daß alte Balsame positiv reagierend werden können.

Jedenfalls will Wolff die Dieterichsche Zonenreaktion nur bei negativem Ausfall als maßgebend gelten lassen, während ein positiver Ausfall nicht beweiskräftig für eine Verfälschung ist.

Für etwas verläßlicher hält Wolff (a. a. O.) die Reaktion von Fromme[295]):

2 g Balsam werden mit 10 ccm Petroläther gemischt; die Lösung wird nach gutem Durchschütteln filtriert. Aus dem Filtrat wird der Petroläther verdampft und dann noch 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach völligem Erkalten werden 5 Tropfen Salpetersäure (Dichte = 1,38) zugesetzt.

Folgende Erscheinungen traten ein:

	sofort	nach längerer Zeit
Echte Balsame	goldgelb	dunkelgelb
Kunstbalsam Gehe	orangegelb	gelb
Perugen	blaugrün	braun

Wolff fand bei der Nachprüfung, daß man aus roten und braunen Nuancen keinen Schluß ziehen kann, wohl aber aus grünen Färbungen. Dennoch empfiehlt er, allein aus Farbenreaktionen keinen Schluß zu ziehen. Dagegen hält er die Reaktion von Enz-Hager für viel sicherer.

293) K. Dieterich, Ber. Dtsch. Pharm. Ztg. 1914, 225.
294) H. Wolff, Pharm. Ztg. Jg. 66, 38.
295) Fromme, Berichte von Caesar u. Loretz 1913, 17.

Anforderungen des D.A.B. VI.

Perubalsam soll eine dunkelbraune, in dünnen Schichten klare, nicht klebende oder Fäden ziehende, an der Luft nicht trocknende, dickliche Flüssigkeit sein. Perubalsam löst sich klar in dem gleichen Teile Weingeist, nur teilweise in Aether oder Petroläther. Die Lösung von 3 Tropfen Perubalsam in 10 ccm Weingeist färbt sich nach Zusatz von 1 Tropfen Eisenchlorid grün bis olivgrün. 1 g Perubalsam muß sich in einer Lösung von 3 g Chloralhydrat in 2 ccm Wasser klarlösen.

Dichte: 1,145—1,158 [296]).

Gehalt an Zinnamein mindestens 56% (Methode siehe oben S. 211).

Die Esterzahl des Zinnameins soll 235—255 betragen. Der Rückstand aus der Zinnameinbestimmung wird in 25 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge gelöst und 1/2 Stunde im Wasserbade in einem Kolben mit Rückflußrohr erhitzt. Nach Zusatz von 1 ccm Phenolphtaleinlösung wird mit n/2-Salzsäure zurücktitriert. Für je 1 g Zinnamein dürfen nicht mehr als 16,6 und nicht weniger als 15,9 ccm Salzsäure verbraucht werden.

Schüttelt man in einem Probierrohr 5 Tropfen Perubalsam mit 6 ccm Petroläther, so müssen sich die ungelösten Anteile des Perubalsams als klebrige Masse an den Wandungen des Gefäßes festsetzen, dürfen aber nicht ganz oder teilweise pulvrig zu Boden sinken.

2 g Perubalsam werden mit 10 ccm Petroläther kräftig durchgeschüttelt; dampft man 4 ccm des farblosen oder gelblichen Filtrats auf dem mäßig erwärmten Wasserbad ein, so darf der Rückstand den Geruch des Benzaldehyds oder des Terpentinöls nicht entwickeln. Löst man 3 Tropfen des Rückstands in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid, so darf sich die Lösung nach Zusatz von 2 Tropfen Schwefelsäure nicht sofort rotviolett bis blauviolett färben (künstlicher Perubalsam, Gurjunbalsam). Schüttelt man 4 ccm des filtrierten Petrolätherauszugs mit 10 ccm Kupferazetatlösung, so darf sich der Petroläther nicht grün färben (Kolophonium).

Perubalsam aus Surinam, aus dem Handelsmuseum des Kolonialinstitutes von Holland stammend, wurde von E. Hollmann und P. van der Wielen untersucht [297]). Sie fanden nach 84stündigem Verweilen des Balsams in einem mit Phosphorsäureanhydrid beschickten Exsikkator einen Verlust von 6,73%. Auf siedendem Wasserbad war der Verlust nach fünf Stunden 21,5%. Wasser war nicht nachweisbar. Im Abdampfrückstand bildeten sich nadelförmige Kristalle, wahrscheinlich von Benzoesäure und Zimtsäure.

Die von der Norm teilweise abweichenden Analysenergebnisse waren: d_{15} = 1,1285; nD40° = 1,5590; nD40° des Zinnameins 1,5530; S.Z., nach van Itallie und van Erde bestimmt, 40,3, nach Dieterich bestimmt, 72. V.Z. nach Dieterich bestimmt, 165,7. Harezster, nach Dieterich bestimmt, 46%; V.Z. des Zinnameins 239.

---

[296]) Die britische Pharmakopoe gibt 1,14—1,158, die der Vereinigten Staaten 1,13—1,16 bei 25°.

[297]) Hollmann und van der Wielen, Pharm. Weekbl. 62 587.

In Aether sind 3,55% löslich. Harzester : Zinnamein = 1 : 3. (Die Harzester wurden gewonnen, indem durch die wäßrige alkalische Lösung des Balsams Kohlensäure geleitet wurde, wobei die Harzsäuren gelöst blieben.)

Bennet gibt für echte Perubalsame folgende Kennzahlen an:

d_{15} = 1,14—1,16,
$n_{D_{25}}$ = 1,588—1,595 (des Zinnameins 1,575—1,582).
J.Z. = 40—43, des Zinnameins 20—30 (Die Dieterichschen Zahlen 22—26, bezw. 7,5—7,9 sind falsch.)

Van Italie beschreibt einen mit Phtalsäuredimethylester verfälschten Balsam, der sich schon durch die hohe V.Z. des Balsams (356) und des Zinnameins (382) als verschnitten verriet.

Hugo Platz[298]) empfiehlt die kapillaranalytische Prüfung des Perubalsams; zur kapillaranalytischen Prüfung des Perubalsams sind nur zwei Tropfen erforderlich. Der eine Tropfen wird in 5 ccm Alkohol (90%) gelöst. Aus der Lösung stellt man das erste Kapillarbild her. Das frische Bild besteht aus einer obersten, ca. 0,5 cm breiten, blaßbräunlichen Zone, der sich eine hellbraune Zone von ca. 1,5—2 cm anschließt, die mit einem dunkelbraunen Basisstreifen abschließt. Die Zonen sind durchscheinend, der Basisstreifen nicht. Bei einem synthetischen Balsam fehlt der lichtundurchlässige dunkle Basisstreifen, die hell- bis dunkelbraune durchscheinende Zone breitet sich häufig bis zum unteren Ende des Streifens ohne Abschlußstreifen aus. Die Kapillarbilder der echten Balsame fetten durch. Bei längerem Liegen verschwindet meist die oberste Zone; es bleibt eine gleichmäßig gefärbte mit dem dunklen Basisstreifen.

Aus dem zweiten Tropfen erhält man erst mit CS_2, dann mit Alkohol (90%) zwei weitere Bilder. Diese drei Bilder geben über die Art des Produktes genügende Aufklärung. Man schüttelt einen Tropfen Balsam mit 5 ccm CS_2 fünf Minuten lang kräftig, läßt zehn Minuten verschlossen stehen und gießt klar ab. Das erhaltene Kapillarbild besteht bei echten Balsamen aus zwei durchscheinenden Zonen, einer oberen, etwa 1 cm breiten, farblosen und einer unteren, 4 cm breiten, von leicht gelblichem Schimmer und mit gelblichem Basisstreifen. Alle Präparate, die mit künstlichem Balsam verschnitten sind, zeigen eine mehr oder weniger breite rosafarbige Zone in der unteren Hälfte des Bildes. Liegen andere Verfälschungen vor, so erhält man auch verschiedenfarbige Zonen, oftmals nur eine gleich-

298) Hugo Platz, Pharm. Ztg. 1924, 1037.

mäßig gefärbte Fläche. — Den zurückbleibenden CS_2 läßt man durch Offenstehen des Schüttelgefäßes verdunsten und nimmt den Balsamrückstand mit 5 ccm Alkohol (90%) auf. Die Lösung liefert ein Kapillarbild, das bei echtem Balsam aus einem ca. 2 mm breiten, rötlichbraunen harzigen Streifen besteht, der meist hellbraun durchscheinend ist, und einer ca. 1,5 cm breiten hellbräunlichen, lichtdurchlässigen Zone, deren Basis in 0,5 cm Breite fettglänzend ist. Bei Verfälschungen und künstlichem Balsam erhält man auch hier die abweichendsten Bilder.

Verwendung des Perubalsams. Perubalsam ist ein beliebtes Mittel bei vielen Hautaffektionen, Ekzemen, ferner gegen Skabies und anderes Ungeziefer. Die innerliche Verabreichung ist bei Bronchitis und Tuberkulose als Expektorans empfohlen worden. In der Tierheilkunde wird es bei den gleichen Indikationen gebraucht.

Weiter findet es in der Parfümerie, zu Haarpomaden und dergl. Verwendung, sowie zur Bereitung des „Chrisma" im katholischen Ritus.

Historisches. Die Gewinnung des Perubalsams dürfte auf uralte Zeiten zurückgehen; jedenfalls war sie bei Eroberung des Landes durch die Spanier in voller Blüte. Aus dem Inneren wurde der Perubalsam zunächst nach Callao und Peru gebracht (daher der Name). Von dort kam er an die Panama-Landenge, um dann nach Europa verschifft zu werden. Die Bäume wurden 1861 nach Ceylon und Java verpflanzt, doch scheint dort kein Balsam gewonnen zu werden.

Tschirch hat eine von Peckolt ihm übergebene Probe eines freiwillig aus der Rinde des Perubalsambaumes austretenden Balsam untersucht[299]). Es konnte weder Zimt- noch Benzoesäure daraus gewonnen werden. Aus Aether kristallisierte nach Behandeln mit 2prozentiger Natronlauge eine bei 159° schmelzende kristallisierte Substanz, die den Namen Myroxylin erhielt, der Tschirch die recht unwahrscheinliche Formel $C_{38}H_{34}O_{10}$ nach der Elementaranalyse zuteilt.

Früher war auch „weißer Perubalsam" im Handel. Dieser soll aus den Früchten von Myroxylon Pereirae stammen. Peckolt hatte in den Früchten einen „wohlriechenden farblosen Balsam" (16,8%), wohlriechendes Weichharz (6,1%) und 1% Harzsäure gefunden, die keinen Geruch aufwies. Tschirch hat mit Germann[300]) die Früchte näher untersucht. Die Samen rochen intensiv nach Kumarin, sie waren mit einem kristallinischen Ueberzug

[299]) Tschirch, Harze und Harzbehälter. 1. Aufl. S. 164.
[300]) Tschirch u. Germann, Arch. Pharm. 1896, Heft 9.

versehen, der sich als Kumarin erwies. In den von den Samen befreiten Hülsen wurde ein bei 75° schmelzender wachsartiger Körper gefunden, Myroxozerin genannt, ferner ein in Kalilauge lösliches Harz, das durch starke Kalilauge wieder gefällt werden konnte. Dieser Fällung wurde durch heißen Petroläther ein kristallisierbarer und ein harzartiger Stoff entzogen. Ersterer hatte den Schmelzpunkt 144°. Wegen der starken grünen Fluoreszenz der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure erhielt er den Namen Myroxofluorin. Das mit starker Kalilauge abgeschiedene Harz enthielt weder Benzoesäure noch Zimtsäure, es hatte Resinolcharakter, und erhielt den Namen Myroxol. Der nicht in verdünnter Lauge lösliche Teil des Harzes hatte Resencharakter. Er war nicht azetylierbar. Dieser Harzbestandteil scheint nach Tschirch mit einem von Stenhouse[301]) aus weißem Perubalsam isolierten kristallisierenden Stoff, Myroxokarpin, identisch oder verwandt zu sein. Uebereinstimmend ist die blaue Fluoreszenz der roten Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

Der Perubalsam kommt über Acajukla und Beliza nach Newyork und Hamburg.

f) Zygophyllaceae.

Guajakharz (resina guajaci).

Guajakharz ist das Harz einer in Westindien und auch im Norden Südamerikas vorkommenden Zygophyllazee: Guajacum officinale. Geringere Sorten stammen auch von Guajacum sanctum. Das Harz findet sich als physiologisches Harz im Kernholz[302]) und beträgt 20—25% desselben. Das Splintholz enthält nur etwa 3% Harz.

Freiwillig tritt nur wenig Harz aus und bildet dann kleine Körner. Durch Einschnitte ins Kernholz tritt es in größeren Mengen aus und bildet dann größere Körner (Guajacum in granis). Dies ist jedoch der kleinere Teil des Handelsproduktes. Der überwiegende Teil wird, besonders auf dem Hauptgewinnungsort, der Insel Gonaive (Westküste von St. Domingo) derart gewonnen, daß man Stamm- und Aststücke der Länge nach durchbohrt und dann über

[301]) Stenhouse, Pharm. Journ. Transact. 1850, 290.

[302]) Wiesner (Rohstoffe des Pflanzenreichs) faßt das in den Gefäßen befindliche Harz als physiologisches Exkret auf, das die Aufgabe hat, die betreffenden Gefäße von der Saftleitung auszuschließen. Das bei Verletzungen austretende Harz bezeichnet er aber als pathologische Bildung.

freiem Feuer ausschmilzt. Auch wird das zerkleinerte Holz mit Salzwasser ausgekocht und das auf der Oberfläche sich ansammelnde Harz nach Erkalten abgenommen. Auch durch Alkoholextraktion (aber wohl kaum am Ursprungsort) wird Guajakharz hergestellt. Alle diese Arten der Gewinnung liefern unregelmäßige größere Stücke (Guajacum in massa).

Aeußere Eigenschaften. Guajakharz in Körnern bildet rundliche, unregelmäßig geformte Körner, meist vom Durchmesser 1—3 cm, oft durchsetzt von Holzteilchen. Die Farbe ist bei beiden Sorten gleich: rotbraun, bisweilen fast schwarzbraun erscheinend, auch grünlichschwarz. In dünnen Splittern und an den Kanten ist es durchscheinend, sonst undurchsichtig, nur sehr dünne Splitter sind durchsichtig. Der Geruch ist aromatisch, etwas an Benzoe erinnernd, der Geschmack scharf und kratzend. Schmelzpunkt etwa 90—95°. Spezifisches Gewicht 1,22—1,25. Beim Kauen erweicht das Harz und haftet dann an den Zähnen.

Löslichkeit nach K. Dieterich: In Alkohol mindestens 80% löslich. In Aether und Benzol ca. 20—30% löslich, in Schwefelkohlenstoff 12—37%, in Petroläther 0,06 bis 10%, in Wasser 3—5%, in Chloroform und Alkohol sowie in der sieben- bis achtfachen Gewichtsmenge 80prozentiger Chloralhydratlösung ist das Harz löslich.

Chemische Zusammensetzung. Der Hauptteil des Harzes ist ein Gemisch von Harzsäuren, das zuerst von Hadelich isoliert wurde und als „Guajakonsäure" bezeichnet wurde. P. Richter[303]) trennte dieses Gemisch Hadelichs in zwei Verbindungen, die α-Guajakonsäure: $C_{22}H_{23}O_3.(OH_3)$, ein weißes amorphes, sehr lichtempfindliches Pulver, Schmelzpunkt 70°. Oxydationsmittel bewirken starke Blaufärbung. β-Guajakonsäure: $C_{21}H_{24}O_2(OH)_3$, Schmelzpunkt 12°, in kleinen Rhomboedern kristallisierend. Die β-Guajakonsäure ist gegen Licht und Oxydationsmittel ziemlich unempfindlich.

Der am besten studierte Teil des Harzes ist die in geringerer Menge als die Guajakonsäure vorhandene Guajakharzsäure, die zuerst von Hlasiwetz[304]) dargestellt wurde, indem er das Harz in wenig Alkohol löste und mit alkoholischer Kalilauge versetzte, worauf das Kalisalz der Guajakharzsäure sich kristallinisch abschied. Schröter[305]) und seine Mitarbeiter wandten folgende Methode an:

Das mit Sand vermischte Guajakharz wurde mit Aether geschüttelt. Der Aether wurde abgegossen und der Rückstand in gleicher

[303]) P. Richter, Arch. Pharm. 1906 90.
[304]) Hlasiwetz, Lieb. Ann. 1859, 182; 1861, 206; 1864, 346.
[305]) Schröter, Lichtenstadt und Irineu, Ber. 1918, 1587.

Weise noch zweimal mit Aether behandelt. Von den harzigen Ausscheidungen, die sich in der ätherischen Lösung bildeten, wurde abfiltriert, die Lösung dann dreimal mit 5prozentiger Sodalösung und zweimal mit 200 ccm 5prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt. Dann wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses sich nicht mehr grün färbte. Schließlich wurde längere Zeit mit 500 ccm 5prozentiger Natronlauge geschüttelt. Das ausgeschiedene guajakharzsaure Natron wurde mit Alkohol gewaschen in Wasser suspendiert, mit Aether überschichtet und mit Schwefelsäure zersetzt.

Aus Alkohol kristallisierte die Guajakharzsäure mit dem Schmelzpunkt 99—100,5°. In alkoholischer Lösung bestimmt, war die spezifische Drehung = —94°. In konzentrierter Schwefelsäure löste sie sich mit roter Farbe.

In den ätherischen Auszug geht eine kleine Menge eines auch in Alkohol und in viel heißem Wasser löslichen Körpers über, der in blaßgelben harten Oktaedern kristallisiert (0,7%) des Harzes). Die bei 115° schmelzende Substanz löst sich in Alkalien mit gelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe. Sie erhielt den Namen Guajakgelb. Der mit Alkalien erschöpfend ausgezogene Aetherextrakt enthält noch die sehr geringen Mengen an Resen und ätherischem Oel. Letzteres ist nach Döbner und Lücker[306]) ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, von eigenartigem Geruch, das nicht destillierbar ist. Die genannten Autoren fanden auch rund 10% Gummi. Dies muß als ein sehr merkwürdiges Resultat bezeichnet werden, da Guajakharz sonst kein Gummi enthält.

Als weiterer Bestandteil wird die Gujazinsäure (β-Harz) angeführt (ca. 10% des Harzes), deren Formel zu $C_{20}H_{19}O_4(OH)_3$ angegeben wird.

Kennzahlen und Untersuchung. Die Kennzahlen sind sehr wenig bestimmt. Aeltere Bestimmungen der Säurezahl ergaben S.Z. (S.Z.d.) = etwa 20—45.

K. Dieterich bestimmte die indirekte Säurezahl (1 g mit 10 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge 24 Stunden lang stehen gelassen, dann nach Zugabe von 500 ccm Wasser zurücktitriert). Er fand für S.Z. ind. etwa 90—100, für Guajacum in lacrimis 72—77.

„Gereinigtes" Guajakharz oder Guajacum in lacrimis (granis) soll fast aschefrei sein, Guajakharz in massa nicht über 10% Asche aufweisen.

Kolophoniumverschnitt würde die S.Z. heraufsetzen und wäre auch an der Erhöhung der Löslichkeit in Petroläther zu erkennen, da sich bei reinem Guajakharz nicht über 10% lösen.

Unter Umständen könnten auch die von K. Dieterich bestimmten Azetylzahlen zur Beurteilung herangezogen werden. Es betrug die

[306]) Döbner und Lücker, Arch. Pharm. 1896, 590.

	Azetylsäurezahl	Azetylverseifungszahl	Azetylesterzahl
bei Guajac depurat.	13—15	163—164	149—150
„ in massa	46—53	122—139	168—192

Verwendung. Das Guajakharz ist in Deutschland nicht mehr offizinell. Die britische Pharmakopoe verlangt, daß der Rückstand bei der Extraktion mit Alkohol höchstens 10% betrage, die amerikanische einen solchen von nicht über 15%. Die britische Pharmakopoe läßt einen Aschengehalt bis zu 4% noch zu, die schweizerische nur einen solchen von 1,5%. Die Wirkung ist diuretisch und bei großen Gaben abführend.

Die heutige Verwendung beschränkt sich fast ausschließlich auf die Herstellung von Guajaktinktur zum Nachweis von oxydierenden Stoffen bzw. von Oxydasen (oxydierenden Fermenten), wie z. B. beim Nachweis von Blut im Stuhl usw. Auch ein sehr empfindlicher Nachweis von Blausäure läßt sich mit Guajakharzlösungen durchführen.

Nach Wiesner wurde das Guajakharz zuerst um 1500 von den Spaniern aus St. Domingo nach Europa gebracht, die ersten genauen Nachrichten finden sich in einer Schrift von Ulrich v. Hutten aus dem Jahre 1519.

g) Burseraceae.

1. Elemiharze.

Elemiharze (resina Elemi der Pharmakopöen) nennt man eine Reihe von Harzen die von Kanariumarten (Burserazeen) stammen. Die verschiedenen Arten werden gewöhnlich nach dem Herkunftsland benannt. Gemeinsam ist den Elemiarten, daß sie nach dem Austritt aus dem Baume zunächst durch einen verhältnismäßig hohen Gehalt an ätherischem Oel balsamartig sind, dann aber nach kürzerer oder längerer Zeit fest werden. Auch in der chemischen Zusammensetzung finden sich Uebereinstimmungen, besonders in dem hohen Gehalt an Amyrinen.

Die Gewinnung ist die bei vielen Harzen übliche Verletzung der Rinde. Meistens werden die Bäume zweimal im Jahre angeschnitten. Zuweilen werden die Schnittflächen erwärmt, um das Ausfließen des Harzes zu beschleunigen.

Der Hauptvertreter der Elemiharze im Handel ist das

Manila-Elemi.

Es wird auf den philippinischen Inseln, besonders in Bantanges auf Luzon (südlich von Manila) gewonnen. Die Stammpflanze ist noch nicht sicher festgestellt. Teils wird eine Kanariumart (Canarium commune) angegeben, so auch von Tschirch, teils werden andere Kanariumarten und auch eine Izikaart (Icica Abilo) als Stammpflanze genannt.

Aeußere Beschaffenheit. Manila-Elemi ist eine weiche, zähe und recht klebrige Masse etwa von Terpentinkonsistenz. Die Farbe ist gelblich, oft deutlich grünstichig bis grünlichgelb. Bei längerer Aufbewahrung erstarrt das Harz zu einer bräunlichen, stark mit Kristallen durchsetzten Masse. Kristalle finden sich aber auch stets in dem noch nicht erstarrten Harze. Besonders beim Anreiben von Elemi mit Alkohol ergibt das mikroskopische Bild zahllose prismatische Kristalle von Amyrin, daneben auch von Elemisäure (Vesterberg)[807].

Nach Tschirch und Cremer[808]) ist Manila-Elemi in Aether, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol, sowie in heißem Alkohol völlig löslich, teilweise in kaltem Alkohol, Petroläther, Methyalkohol, Tetrachlorkohlenstoff und 80prozentiger Chloralhydratlösung (s. a. Tabelle).

Chemische Zusammensetzung. Besonders charakteristisch ist für die Elemisorten der Gehalt an Amyrinen, der meistens zwischen 20 und 30% beträgt und nur beim Jukatan- und Karikari-Elemi unter diese Grenze heruntergeht. Ferner sind Harzsäuren, viel resenartige Stoffe und ätherisches Oel, bei einzelnen Sorten auch etwas Bryoidin vorhanden.

Nähere Angaben zeigt die tabellarische Zusammenstellung der Tschirchschen Untersuchungsergebnisse auf Seite 222.

[807]) Vesterberg, Ber. 1887, 1242; 1890, 3186.
[808]) Tschirch und Cremer, Arch. Pharm. 1902, 324.

Zusammensetzung der Elemisorten (nach Tschirch).

	Amyrin	Harzsäuren in Ammonkarbonat löslich	Harzsäuren in Sodalösung löslich	Harzsäuren in Kalilauge löslich	Resen	Bryoidin	Aether-Oel
Manila-Elemi weich	20—25%	—	—	α-Manelemisäure 5-6% krist. Schmp. 215° $C_{37}H_{56}O_4$ β-Manelemisäure 8-10% amorph. Schmp. 75/76° $C_{44}H_{60}O_4$	$C_{15}H_{30}O$ Schmp. 63/65° 30/35%	0,8/1,0%	20/25%
hart	20—25%	—	—	α-Manelemisäure 8-9% β- „ 6-8%	$C_{15}H_{30}O$ Schmp. 75/77° 30/35%	1/1,5%	7/8%
Yukatan-Elemi	10—15%	—	—	—	$C_{28}H_{44}O$ Schmp. 75/77° 60/70%	—	8/10%
Afrikan. Elemi	20—25%	—	—	A/Elemisäure 8-10% amorph. Schmp. 97/98° $C_{44}H_{90}O_4$	$C_{15}H_{24}O$ 40/50%	—	15/20%
Protium- (Almessega) Elemi	30%	—	—	Protelemisäure 25%	? 35/40%	—	—
Karikari-Elemi	3%	Isokarielemisäure 5% krist. Schmp. 75/76° $C_{39}H_{56}O_4$	Karielemisäure 20% amorph. Schmp. 120° $C_{37}H_{56}O_4$ Karielemisäure 12% krist. Schmp. 215° $C_{39}H_{56}O_4$	— —	$C_{34}H_{46}O_2$ 40% Schmp. 75°	—	3%

Zusammensetzung der Elemisorten (nach Tschirch).

	Amyrin	Harzsäuren in Ammonkarbonat löslich	 in Sodalösung löslich	 in Kalilauge löslich	Resen	Bryoidin	Aether Oel
Karana-Elemi	20—25%	Isokaraelemisäure 2% krist. Schmp. 75° $C_{39}H_{56}O_4$	Karaelemisäure 10% amorph. Schmp. 120° $C_{37}H_{56}O_4$ Karaelemisäure 8% krist. Schmp. 215° $C_{39}H_{56}O_4$	—	$C_{15}H_{24}O$ 30/35% Schmp. 70/73°	—	10%
Kolophone (Mauritius)-Elemi	25—30%	α-Isokolelemisäure 10% Schmp. 120/122° $C_{37}H_{56}O_4$	β-Isokolelemisäure 7% amorph. Schmp. 120° $C_{37}H_{56}O_4$ Kolelemisäure 3% krist. Schmp. 215° $C_{39}H_{56}O_4$	—	$C_{15}H_{24}O$ 30/35% Schmp. 74/76°	0,5%	3%
Takaruahaka-Elemi	30—35%	α-Isotakaelemisäure 2% Schmp. 120/121° $C_{37}H_{56}O_4$	β-Isotakelemisäure 3% amorph. Schmp. 120° Takaelemisäure 2% krist. Schmp. 215° $C_{37}H_{56}O_4$	—	$C_{15}H_{24}O$ Schmp. 75° 30/35%	0,5%	2%

Die Angaben über Elemiöl gehen sehr auseinander. So finden sich folgende Angaben: $d_{15} = 0{,}870$ bis 0,914 sowie über 1 (s. unten), $[\alpha]D = +35$ bis 53°, nD20° = 1,479—1,489, S.Z. bis 1,5; V.Z. bis 8. Es soll in der 0,5 bis 5fachen Menge 50prozentigen Alkohols löslich sein. Als Bestandteile werden angegeben d-α-Phellandren ($C_{10}H_{16}$), Dipenten, Polyterpene, einen Sesquiterpenalkohol, Elemizin, Phenoläther, d-Limonen, Terpinen, Terpinolen. Von Schimmel u. Co.[309]) wurde auch ein bei 279—280° siedendes inaktives Oel von der Dichte 1,043 gefunden. Ein anderes bei gleicher Temperatur siedendes Oel war optisch aktiv und soll hauptsächlich aus Allyltrimethoxy-3, 4, 5-benzol bestehen (R. Leimbach[310]).

Nach M. Bamberger[311]) sollen drei verschiedene Arten von Elemiöl existieren. Die eine enthält vorwiegend d-Limonen, die andere Phellandren mit Pinen und die dritte besteht fast aus reinen Terpinolen.

Von Semmler und Liao[312]) wurde im Oel des Manila-Elemi ein monozyklisches Sesquiterpen mit zwei Doppelbindungen aufgefunden, das sie „Elemol" nannten, ferner ein nicht hinreichend definierter, „Elemen" genannter Stoff. Weiter wurde von Semmler[313]) eine Verbindung „Elemizin" vom Siedepunkt 144/147°, $d_{20} = 1{,}063$ nD200 = 1,5285 aufgefunden, deren Formel zu

$$CH_2 : CH . CH_2 \langle\text{C}_6\text{H}_2\rangle \begin{matrix} O . CH_3 \\ O . CH_3 \\ O . CH_3 \end{matrix}$$

ermittelt wurde. Manthener[314]) bestätigte die Formel durch Synthese.

Dagegen fanden Jantsch und Fantl[315]), daß das Elemol nicht ursprünglich vorhanden ist, sondern sich aus dem ursprünglichen Bestandteil durch Umlagerung erst gebildet hat. Das Anfangsprodukt habe nur eine Doppelbindung, was sich durch die Molekularrefraktion ergebe. Die von Semmmler und Liao gefundene sekundäre Verbindung bezeichnen die Autoren nunmehr als β-Elemol, während sie der ursprünglichen Verbindung den Namen α-Elemol geben. Dieses hat den gleichen Siedepunkt wie die β-Verbindung 142/143° (β-Elemol 143/144°). $[\alpha]D20{,}5° = -2{,}73°$, nD21 = 1,4979, $d_{21} = 0{,}9411$. Bei der Benzoylierung tritt die Um-

309) Schimmel u. Co., Berichte der Firma 1896.
310) Leimbach, nach Abderhalden, Biochem. Lexikon, VII, 3. Lief., Seite 625.
311) Bamberger, nach Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs 3. Aufl. I., 303.
312) Semmler und Liao, Ber. 1908, 794; 1917, 1286.
313) Semmler, Ber. 1908, 1768; 1918, 2183, 2556.
314) Manthener, Ann. 1916, 250.
315) Jantsch und Fantl, Ber. 1923, 1363.

lagerung ein, so daß man bei Verseifung des Benzoylproduktes das β-Elemol erhält. Das α-Elemol kristallisiert in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 46°. Die Verbindungen werden durch J a n s c h und F a n t l durch folgende Formelbilder wiedergegeben, ohne daß damit die Konstitution festgelegt sein soll:

α-Elemol:

C.OH
H_2C CH_2
$C(CH_3)_2$
H C $C.C_5H_{11}$

β-Elemol:

$CH_2:CH\cdot CH_3$
C·OH
H_2C CH_2
H_2C $C\cdot C_5H_{11}$
C
CH_3

Hans L i e b und D. S c h w a r z l[316]) untersuchten Elemi von C a n a r i u m c o m m u n e (Manilaelemi, weich) und fanden darin die von T s c h i r c h und C r e m e r (a. a. O.) beschriebene α-Elemisäure, die gut kristallisiert und einen Schmelzpunkt von 215° hat. Die Verfasser machen wahrscheinlich, daß die β-Säure von T s c h i r c h und C r e m e r nur ein Umwandelungs- und Verharzungsprodukt dieser Säure ist, für die sie aus Analysen, Titration, Molekulargewicht und aus Analysen von Salzen eine andere Formel als die genannten Autoren, nämlich: $C_{27}H_{42}O_3$, ableiten.

Azetyl- und Benzoylverbindungen konnten von L i e b und S c h w a r z l nicht gewonnen werden. Die von T s c h i r c h und C r e m e r beschriebenen Produkte sind nach ihrer Ansicht wahrscheinlich unreine Säuren gewesen.

Es sei noch erwähnt, daß L i e b und S c h w a r z l durch Oxydation mit CrO_3 eine gut kristallisierte um 2H ärmere Säure erhielten, woraus sie schließen, daß die α-Elemisäure eine Oxykarbonsäure mit sekundärer OH-Gruppe und das Oxydationsprodukt eine Ketokarbonsäure ist, obwohl die Ketonnatur nicht bewiesen werden konnte. Die α-Elemisäure wollen die Verfasser daher von jetzt an Elemolsäure, das Oxydationsprodukt Elemonsäure nennen.

Mit HNO_3 erhielten L i e b und S c h w a r z l im Gegensatz zu T s c h i r c h und C r e m e r eine N-haltige Säure, deren Formel noch ungewiß ist.

G e w i n n u n g d e r E l e m o l s ä u r e : Elemi wird in Aether gelöst, das Filtrat mit Dampf destilliert, der Rückstand in Benzol gelöst und mit 2prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure gefällt und die getrockneten Säuren mehrmals aus 90—96prozentigem Alkohol umkristallisiert (Ausbeute 5—7%).

[316]) H. L i e b und D. S c h w a r z l. Monatsschr. f. Chem. 45, 51.

Schmelzpunkt 215°, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol, Azeton, Eisessig und Essigester [α]D = — 24,48° in Alkohol (gegen nur 14,51° nach Tschirch und Cremer). Kaliumsalz: Nadeln aus verd. KOH, leicht löslich in organ. Lösungsmitteln, wird von Wasser sofort hydrolysiert. Natriumsalz, Silbersalz aus dem Kaliumsalz mit $AgNO_3$, Nadeln aus Chloroform. Methylester wurde als glasige Masse nicht rein erhalten.

Kennzahlen und Untersuchung. K. Dieterich fand bei fünf weichen und drei harten Manila-Elemiharzen:

	weiches Elemi	hartes Elemi
Verlust bei 100°	11—19 %	7—10 %
S Z.	18—24	5,8 und 24
V.Z.	25—28 (in einem Fall 50)	40—45
Asche	0,02 – 0,14	0,06, 0,9 und 3,4

Nach Untersuchungen des Verfassers an 11 weichen und 8 harten Manila-Elemisorten schwankten die Zahlen etwas stärker und zwar wurden folgende Werte gefunden:

(Die in Klammern stehenden Zahlen sind die häufigsten)

	weiche Harze	harte Harze
Verlust bei 100° . .	12—23 (12/20)	7—11
S.Z.	18—34 (18/26)	19—55 (20—30)
V.Z.	25—60 (30/40)	28—72 (30—65)
D Z	6—25 (10/20)	12—46 (12—22)

Bemerkenswert ist, daß K. Dieterich, der sonst die kalte Verseifung bevorzugt, hier diese verwirft, da sie zu niedrige Werte ergibt.

Jedenfalls geben die niedrigen Säurezahlen und Verseifungszahlen einen guten Anhaltspunkt zur Erkennung von Verschnitten, da das naheliegendste Verschnittmittel, Terpentin, wie auch Kolophonium bedeutend höhere Säure- und Verseifungszahlen aufweist.

Auch die Reaktion der alkoholischen Lösung auf blaues Lackmuspapier nach dem Vorschlage von Hirschsohn ist als Vorprobe recht wohl brauchbar, da reines Elemi in alkoholischer Lösung nicht rötet, wohl aber Terpentin und Kolophonium.

Ein weiteres Mittel zur Entdeckung von Verschnitten mit Terpentinen ist die Untersuchung des mit Wasserdampf übergehenden Oeles. Zweckmäßig destilliert man mit überhitztem Dampf von 110—120°. Die höheren Siedegrenzen (hauptsächlich 170—180°) lassen das Oel vom Terpentinöl (hauptsächlich 155—165°) meistens leicht unterscheiden. Auch ist die Dichte des Elemiöls vielfach höher als die des Terpentinöles, während die optische Aktivität selten eine Entscheidung zulassen wird. Für Manila-Elemiöl wird angegeben: $d_{15} = 0,87 — 0,91$; $[\alpha]D = 40/50°$.

Ein sicherer Nachweis kann durch Isolierung von Amyrin geführt werden, den man zweckmäßig nach folgender Methode führt:

Das Harzgemisch wird im Extraktionsapparat oder durch Schütteln mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung schüttelt man so lange mit 2prozentiger Kalilauge, bis diese beim Ansäuern mit Salzsäure keine Ausscheidungen mehr gibt. Spuren von Ausscheidungen können unberücksichtigt bleiben. Nun dampft man den Aether ab und reibt den Rückstand in der Kälte mit ganz wenig Aether an, wobei er meistens sofort kristallinisch erstarrt, wenn viel Amyrin zugegen ist. Man fügt dann soviel Aether zu, daß man gut absaugen kann und kristallisiert aus Alkohol um.

Tritt keine spontane Kristallisation ein, dann löst man den Rückstand in wenig Aether, fügt Alkohol hinzu, bis eben eine Trübung entsteht. Nun gibt man noch etwas Aether zu, bis eben Lösung eintritt und läßt in einem Vakuumexsikkator mit geöffnetem Hahn stehen, um langsame Verdunstung zu erzielen. Das Amyrin kristallisiert dann in langen Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 170°. In Benzollösung ist $[\alpha]D = +50$ bis $+90$, je nach dem Gehalt an α- und β-Amyrin.

Von Farbenreaktionen ist noch die Blaufärbung bei der Probe von Halphen zu erwähnen (s. S. 38) und die Rotfärbung von geschmolzenem Elemi mit verdünnter Schwefelsäure.

Andere Elemiarten.

Nächst dem Manila-Elemi ist das Yukatan-Elemi von gewisser Bedeutung, das auch als amerikanisches oder westindisches Elemi bezeichnet wird und wahrscheinlich von Amyris Plumieri stammt. Es war früher als weiches und hartes Elemiharz im Handel. Heute ist es (soweit es noch anzutreffen ist) nur noch als hartes Elemi zu finden.

K. Dieterich beschrieb noch folgende Sorten: Mexikanisches Elemi wahrscheinlich von Amyris elemifera, zunächst grüngelbe Färbung, auch gelbrot, dann kreidigweiß werdend, nur hart.

Elemi von Rio, anscheinend ein Gemisch der Harze verschiedener Protiumarten. Hartes Harz, dem mexikanischen ähnelnd, aber nicht wie dieses allmählich kreidig werdend. Der Geruch ist prägnanter als der des mexikanischen Elemis.

Brasilianisches Almessega-Elemi, wahrscheinlich von Protium heptaphyllum M. var. Brasiliense Engl., dem vorigen ähnlich.

Guayanaelemi wird als weißliches, infolge reichlicher Kristallbildung faserig aussehendes Harz geschildert, das außen schwärzlich, innen von grünlichen Streifen durchzogen ist.

Okkumé-Elemi von einer westafrikanischen Burserazee soll dem vorigen ähneln, und zu den unreinsten

der hierher gehörenden Harze zu zählen sein. Gommartharz, auch Gommartgummi genannt, bildet große, außen weißliche Stücke von geschichtetem Bau. Das Innere ist gelblich bis grünlich. Die weißen Partien sind schon makroskopisch als kristallinisch zu erkennen. Der Geruch ist terpentinartig, beim Zerreiben oder Zerbrechen tritt ein kümmelähnlicher Geruch auf.

Die beiden letzten Arten zählt K. Dieterich zu der Gruppe von elemiartigen Harzen, die dem Weihrauch näher stehen. Zu den eigentlichen Elemisorten gehören nach ihm noch das afrikanische Elemi (Ljuban Matti), wahrscheinlich von Boswellia Freriana, das ostindische, wahrscheinlich von Canarium zephyrinum. Dem Elemi nahe stehend ist auch ostindisches und Bourbon-Takamahak (s. Takamahak) und Resina Anime (s. d.).

Ueber die analytischen Daten einiger von K. Dieterich untersuchten Sorten, die bis auf das Yukatan-Elemi keinerlei praktische Bedeutung haben, gibt die folgende Tabelle Auskunft (die Zahlen wurden abgerundet).

	Yukatan-Elemi		Vera-Cruz-Elemi	Afrikan. Elemi (Luban Matti)	Indisches Elemi	Protium-Almessega-Elemi
	weich	hart				
Verlust b. 100°/₀	17	18	5	2/6	3,4	1,6/2,9
Asche	0,03	0,4	0,06/0,24	0,6/3,5	0,2	0,4
S. Z. d.	22	1,5	5/37	13/37	34	39
D. Z.	8	36	28/50	15/56	59	34
V. Z. h	30	37,5	34/86	30/93	93	73

Genauere Angaben finden sich über zwei Elemiharze aus Südnigeria und Uganda[817]); bei dem letzteren wird als Stammpflanze Canarium Schweinfurthii angegeben.

Die Harze hatten folgende Eigenschaften:

	Elemi aus: Südnigeria I	II	Uganda
Äußeres	weiß bis hellgelb, fest	gelblichgrün, fest	weiß bis hellgelb
Aschengehalt	0,6 %	0,53 %	0,8 %
S. Z.	55	38	29
V. Z.	72	46	45
Flüchtiges Öl	8,1	4,4	11,2

[817]) Bull-Jmp. Jnst. Lond. 1908, Nr. 3.

Das ätherische Oel der Nigeria-Elemiharze hatte d_{15} = 0,8686 $[\alpha]D = +50^0$ 30', das aus Uganda $d_{15} = 0,8451$, $[\alpha]D = +79^0$ 20'. In beiden war viel Phellandren zugegen.

Die Löslichkeit der Elemisorten gibt K. Dieterich folgendermaßen an:

	Manila-Elemi weich	Manila-Elemi hart	Yukatan-Elemi	Vera-Cruz-Elemi	Afrikanisches Elemi	Protium Elemi
Alkohol (96 %ig)	f.v.l.	f.v.l.	f.v.l.	t.l.	f.v.l.	f.v.l.
„ heiß	v.l.	—	—	f.v.l.	—	v.l.
Äther	v.l.	t.l.	v.l.	v.l.	f.v.l.	v.l.
Essigäther	f.v.l.	f.v.l.	v.l.	t.l.	w.l.	t.l.
„ heiß	v.l.	v.l.	—	f.v.l.	f.v.l.	f.v.l.
Petroläther	w.l.	w.l.	w.l.	u.l.	w.l.	w.l.
„ heiß	—	—	—	s.w.l.	—	f.v.l.
Benzin	t.l.	t.l.	w.l.	u.l.	w.l.	s.w.l.
„ heiß	f.v.l.	—	f.v.l.	s.w.l.	—	—
Benzol	v.l.	f.v.l.	v.l.	f.v.l.	f.v.l.	f.v.l.
Schwefelkohlenstoff	v.l.	t.l.	v.l.	f.v.l.	t.l.	f.v.l.
„ heiß	—	f.v.l.	—	—	f.v.l.	—
Chloroform	v.l.	f.v.l.	v.l.	f.v.l.	f.v.l.	v.l.
Azeton	t.l.	t.l.	v.l.	t.l.	w.l.	t.l.
„ heiß	v.l.	—	—	f.v.l.	t.l.	v.l.
Methylalkohol	w.l.	f.v.l.	t.l.	w.l.	w.l.	t.l.
„ heiß	t.l.	—	v.l.	—	t.l.	—
Amylalkohol	v.l.	t.l.	f.v.l.	f.v.l.	t.l.	f.v.l.
„ heiß	—	f.v.l.	—	—	—	—
Terpentinöl	f.v.l.	t.l.	f.v.l.	w.l.	f.v.l.	t.l.
„ heiß	v.l.	—	—	t.l.	—	—
Methylal	t.l.	t.l.	f.v.l.	w.l.	t.l.	w.l.
„ heiß	v.l.	—	—	f.l.	f.v.l.	t.l.
Essigsäureanhydrid	s.w.l.	t.l.	t.l.	w.l.	t.l.	t.l.
„ heiß	—	—	v.l.	t.l.	f.v.l.	f.v.l.
Chloralhydrat (60%)	w.l.	t.l.	unvollständig l.	w.l. (heiß t.l.)	w.l.	t.l.
„ (80%)	t.l.	t.l.	„ „	t.l.	t.l.	f.v.l.
„ heiß	v.l.	—	—	—	—	—
Essigsäure	t.l.	w.l.	t.l.	t.l.	w.l.	t.l.
„ heiß	v.l.	—	—	—	—	f.v.l.
Kalilauge	u.l.	w.l.	u.l.	w.l.	w.l.	w.l.

Erläuterung: l. = löslich; v.l. = völlig löslich; f.v.l. = fast völlig löslich; w.l. = wenig löslich; t.l. = teilweise löslich; s.w.l. = sehr wenig löslich; u.l. = unlöslich.

Verwendung. Elemiharze werden in der Lackindustrie zur Elastizitätserhöhung von Spritlacken verwendet, meistens nur in Form geringer Zusätze. Die Wirkung ist häufig bestritten worden mit der Begründung, daß sie nur kurze Zeit vorhält, da infolge des Kristallinischwerdens der Elemiharze die Lackschicht die ursprüngliche Beschaf-

fenheit verliert. Das ist teilweise auch richtig, jedoch nicht unbedingt zu verallgemeinern. Es kommt bei den komplexen Gemischen, wie sie der Verdunstungsrückstand der Spritlacke meistens darstellt, sehr darauf an, welche Harze und sonstigen Beimischungen außer dem Elemi noch vorhanden sind.

Auch bei der Herstellung von sogenannten Umdruckfarben soll Elemi verwendet werden. In der Pharmazie dient es zur Herstellung von Salben mit Reizwirkung. Diese dürfte wohl hauptsächlich auf das ätherische Oel zurückzuführen sein. Diese Verwendung ist heute sehr gering.

Das Manila-Elemi hat die anderen Arten nahezu völlig verdrängt.

Animeharz.

Den Elemiharzen nahe steht das Animeharz, dessen Bezeichnung mannigfache Irrtümer zur Folge gehabt hat. Da in England weiche Kopale als „Anime" bezeichnet werden, hat man unter anderem den Courbarilkopal (von Hymenaea Courbaril) mit dem eigentlichen Animeharz verwechselt, ebenso mit Madagaskarkopal, der von einigen französischen Handelshäusern als Animé bezeichnet wird. Nach K. Dieterich beweist schon die oberflächliche äußere Betrachtung und der Geruch, daß Animeharz nichts mit diesen Kopalen zu tun hat. Wahrscheinlich stammt das Animeharz von einer Izikaart (Burserazeee)[318].

Man unterscheidet das westindische, ostindische und orientalische Anime.

Westindisches Anime stellt unregelmäßige, unebene, hühnereigroße Stücke dar, die mit einem weißgelblichen Pulver bestäubt sind[319]). Die Bruchflächen haben Wachs- oder starken Harzglanz. Die Farbe ist bei helleren Stücken im Inneren gelblichweiß, bei dunkeln, die einen glasartigen Bruch haben, bräunlich. Beim Kauen erweicht Animeharz, das nach Dieterich einen elemiartigen, nach Thenius einen schwach fenchelartigen Geruch aufweist. Letzterer gibt ferner an, daß das leicht schmelzende Harz beim Erhitzen nach Dill riecht. Das spezifische Gewicht ist 1,036. In kochendem Alkohol löst es sich fast ganz, in kaltem unter Zurücklassen eines gelatinösen Anteils. In Petroläther ist es nur teilweise löslich.

Ostindisches Anime bildet nach Thenius kleine haselnußgroße eckige, gelbliche und rötliche Stücke, und bricht leichter als das westindische Anime. Zwischen den

[318]) K. Dieterich, Analyse der Harze, Verlag Springer.
[319]) Thenius, Die Harze und ihre Produkte, Hartlebens Verlag.

Fingern läßt es sich zu einem feinen Pulver zerreiben, das einen Geruch zwischen Fenchel und Dill hat. Beim Erhitzen soll es unter Spritzen schmelzen. Dieterich gibt an, daß es schwerer schmilzt als das westindische Anime, im übrigen stimmt seine Beschreibung mit der von Thenius recht gut überein.

Von orientalischem Anime findet sich nur die Angabe, daß es gelblich rötliche Stücke bilde.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Animeharze finden sich keine Angaben. Ueber die Kennzahlen der heute ganz aus dem Handel verschwundenen Produkte haben Williams[320]) und K. Dieterich[321]) folgende Angaben gemacht:

	Williams: Keine Artangabe			K. Dietrich: ostindisches Anime		westindisches Anime	
S.Z.	26,6	18,2	25,2	29,7	30,6	45,4	47,2
D.Z.	47,0	55,4	62,8	29,8	38,7	113,9	102,4
V.Z.	73,6	73,6	87,5	59,5	69,3	159,3	149,6
Wassergehalt	0,1	0,5	0,3	—	—	—	—
Asche	0,05	0,11	0,07	—	—	—	—

Die Zahlen von Williams und K. Dieterich, so weit sie das ostindische Anime betreffen, stimmen sehr gut überein, so daß Dieterichs Meinung, Williams habe ostindisches Anime in Händen gehabt, wohl begründet erscheint. Die Kennzahlen für das ostindische Anime liegen durchaus in der Höhe der bei Elemi gefundenen Werte, während die hohen Verseifungs- und Differenzzahlen für westindisches Anime keinen Zusammenhang mit Elemi mehr erkennen lassen.

Es sei noch bemerkt, daß Hirschsohn[322]) zwischen etwa 65 und 78% in heißem Petroläther lösliche Anteile fand.

2. Mekkabalsam.

Dieser Balsam war früher in den Pharmakopöen aufgeführt. Heute ist er aus denselben wie überhaupt aus dem Handel verschwunden. Er soll allerdings nach Berichten der bekannten Firma Gehe (Dresden) noch um die Jahrhundertwende nach Europa gekommen sein und zwar von Konstantinopel aus, wohin er durch Pilger eingeschmuggelt worden war. Die besten Sorten sollen allerdings im Orient verblieben sein.

---

320) Williams, Pharm. Zentralhalle 1889, 150.
321) K. Dieterich, ebenda 1899, Nr. 30.
322) Hirschsohn, Arch. Pharm. 211, 440.

Der Balsam stammt von Balsamodendron gileadense Kth. (Commiphora Opobalsam Engl.) und wird durch Auskochen der Zweige, eine bessere Sorte auch durch Einschnitte in Zweige und Blütenstiele erhalten.

Die besseren Sorten haben nach Angabe von Wiesner blaßgelbliche Färbung, angenehmen balsamischen, an Zitronen erinnernden Geruch und aromatischen erwärmenden Geschmack. Die nach Europa gelangten Sorten waren braunrötlich, etwas trübe und hatten einen bitteren Geschmack und Geruch nach Terpentin und Zitronen. Alle Sorten sind anfangs dünnflüssig und werden allmählich dickflüssig.

Infolge der Gleichheit der Brechungsexponenten läßt der Balsam Kartoffelstärkekörner, die in ihn eingelegt werden, nicht erkennen; sie treten aber deutlich hervor, wenn der Balsam auch nur mit wenigen Prozenten Oliven- oder Rizinusöl verschnitten ist.

Nach Tschirch und Baur[323]) ist der Mekkabalsam in Aether, Aetheralkohol, Azeton und Essigsäure klarlöslich, trübe löslich in Alkohol, Petroläther, Benzol, Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff.

Chemische Zusammensetzung. Die Zusammensetzung ist noch unbekannt. Bonastre[324]) fand:

Aetherisches Oel	10%
In Alkohol unlösliches Harz	12%
In Alkohol lösliches Harz	70%
Bitterstoff	4%

Das ätherische Oel destilliert nach Tschirch und Baur (a. a. O.) hauptsächlich bei 153—157° und besitzt Terpentinölgeruch. Es dürfte sich wohl um Pinen handeln. Die Fraktion 160—170° hatte einen Geruch nach gelben Rüben. Im übrigen ergab die Untersuchung, daß der Balsam aus Harzsäuren, Harzalkoholen und Resenen besteht, aber keine Ester enthält.

Damit im Widerspruch stehen allerdings die Kennzahlen, die K. Dieterich an zwei Mekkabalsamen bestimmt hat, und zwar an einem frischen und einem alten:

	S.Z.	V.Z.	D.Z.
frischer Mekkabalsam	40	141	101
alter Mekkabalsam	60	142	82

Der Mekkabalsam wurde zu Parfümeriezwecken verwendet. Er ist heute kaum mehr im europäischen Handel zu finden. Im Altertum war dieser Balsam als Riechstoff und als Heilmittel sehr beliebt. Dioskorides, Strabo

[323]) Tschirch und Baur, Arch. Pharm. 1895, 240.
[324]) Bonastre, Journ. de Pharm. 1832, 94, 388.

und Galen erwähnen ihn (s. Flückiger-Zoernig II, 31). Im Heimatlande ist er als Wundmittel, Stomachicum und Diaphoreticum noch heute in Verwendung.

Aus den Produktionsländern nach Bombay gebrachter Mekkabalsam erscheint dort als „Ka-tel" und „Duhmulbalsam" (Bot. Jahrbuch 1895, II, 351).

3. Myrrhe (Gummiresina Myrrha).

α. Heerabol-Myrrhe.

Die Heerabol-Myrrhe, die gewöhnliche Myrrhe, stammt von einer Kommiphora-Art Nordafrikas. Die genaue Abstammung ist noch unbekannt. Wenn auch das D.A.B. VI. Commiphora abyssinica Engl. und Commiphora Schimperi Engl. angibt, so ist die Abkunft von diesen Pflanzen doch zweifelhaft.

Der gelbliche, milchig-trübe Harzsaft tritt freiwillig oder aus absichtlich in die Rinde gemachten Einschnitten aus.

Aeußere Beschaffenheit. Myrrhe bildet etwa nußgroße, bisweilen auch faustgroße, unregelmäßig gestaltete Klumpen, die gelegentlich löchrig sind. Die Farbe ist gelbrot bis braunrot. Der Bruch ist muschelig, kleinkörnig, fettglänzend. Vielfach ist der Bruch weißgefleckt, sonst rötlichbraun bis gelb. Gelegentlich sind auch helle Körner („Tränen" oder „Mandeln") an den Bruchstellen zu erkennen. Der Geruch ist stark und spezifisch, desgleichen der adstringierende Geschmack.

Löslichkeit. Mit Wasser gibt Myrrhe eine weißliche Emulsion. Alkohol löst nur das Harz. Der größte Teil desselben löst sich auch in Aether, Chloroform und Toluol. In Petroläther löst sich nur etwa der vierte Teil des Harzes.

Chemische Zusammensetzung. Eine genaue Untersuchung wurde von Tschirch und Bergmann[325]) vorgenommen. Diese ergab:

Gummi und Enzym	61 %
Verunreinigungen .	ca. 3—4 %
Wasser	5 %
Harz	ca. 30 %

Aetherunlösliches Harz (in Alkohol löslich).
3% α-Heerabomyrrhol ($C_{20}H_{32}O_7$?), sintert bei 207°, Schmp. 220°
2% β Heerabomyrrhol ($C_{20}H_{36}O_{10}$), sintert bei 250°, Schmp. 213°.

Beide sind in Aether, Petroläther, Benzol und Toluol unlöslich, in Alkohol, Eisessig, Chloroform löslich. In Schwefelkohlenstoff ist nur die α-Verbindung, nicht aber die β-Verbindung löslich.

[325]) Tschirch und Bergmann, Arch. Pharm. 1905, 641.

I n A e t h e r l ö s l i c h e r T e i l.

Aus der ätherischen Lösung lassen sich mit 1prozentiger Kalilauge (nicht aber mit Ammoniak oder Sodalösung) zwei Verbindungen ausziehen, von denen die eine aus alkoholischer Bleiazetatlösung fällbar ist:

α-Heerabomyrrholol (4%), $C_{17}H_{24}O_5$ (?), sintert bei 158°, Schmelzpunkt 165°.

Die andere, nicht mit Bleiazetat fällbare Verbindung wurde β-Heerabomyrrholol genannt: $C_{19}H_{28}O_5$ (?), sintert bei 116°, Schmelzpunkt 124°. Die Menge betrug 2%. Beide sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther löslich.

Nach Entfernung der „Myrrholole" war im Aether noch ein Resen ($C_{29}H_{40}O_4$, Schmelzpunkt 98—104°, 6% des Harzes) und 6—7% ätherisches Oel gelöst, das durch Wasserdampfdestillation vom Resen getrennt wurde. Nach Entfernung des ätherischen Oeles wurden bei weiterer Destillation mit Zusatz von Kali noch 1,5% ätherisches Oel und 2% kalilösliche Substanz erhalten. Die alkalilösliche Substanz spricht T s c h i r c h als α-Myrrhol an, wobei er den Unterschied der Schmelzpunkte (197° gegenüber 165°) übergeht.

Das ätherische Oel ($d_{15} = 1,046$) verharzte leicht, färbte sich am Licht rasch braunrot und wies ein ähnliches Absorptionsspektrum auf, wie das Resen, dem es nahe zu stehen scheint.

Die Myrrhole und Myrrholole zeigen eigentümliche Farbenreaktionen, die auch das ganze Harz gibt:

Mit konzentrierter Salzsäure wird das Harz und die genannten Anteile violettrot. Noch schöner ist die Färbung mit Trichlorazetat[326]) und H i r s c h s o h n s Reagens[326 a]) (s. a. nächsten Abschnitt).

Der Gehalt an Gummi beträgt etwa 60% (siehe auch den nächsten Abschnitt).

K e n n z a h l e n u n d U n t e r s u c h u n g. Die Kennzahlen der Myrrhe sind wenig bestimmt worden. Die früher an Extrakten bestimmten Zahlen sind belanglos. K. D i e t e r i c h gibt für eine reine Heerabol-Myrrhe folgende Zahlen an: S.Z. = 25; V.Z. = 229; D.Z. = 204.

---

326) In absoluten Alkohol leitet man erst bei Zimmertemperatur dann bei 100° so lange Chlor ein, als dies noch aufgenommen wird. Dann wird mit dem vierfachen Volumen konz. Schwefelsäure versetzt und das abgeschiedene Metachloral nach Lösen in $^1/_3$ seines Gewichtes an Wasser destilliert.

326a) Man leitet in Alkohol im Sonnenlicht bis zur beginnenden Trübung Chlor ein. Beim Stehen bilden sich zwei Schichten. Die untere wird mit dem gleichen Volum Wasser und mit gebrannter Magnesia geschüttelt. In 1 Teil dieses Trichlorazetals löst man 4 Teile Chloralhydrat.

Für die Aufstellung von Grenzzahlen reicht das vorhandene Material bei weitem nicht aus.

Die Bestimmung der S.Z. und V.Z. wurde von K. Dieterich in folgender Weise vorgenommen:

1 g der fein gepulverten Myrrhe wird mit 30 ccm destilliertem Wasser übergossen und 1/4 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Dann werden 50 ccm starker Alkohol zugesetzt und auf dem Wasserbade nochmals 1/4 Stunde lang erhitzt. Nach Erkalten titriert man mit alkoholischer n/2-Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtalein.

1 g feingepulverte Myrrhe wird mit 30 ccm Wasser übergossen und 1/2 Stunde lang stehen gelassen. Dann gibt man 25 ccm alkoholische n/2-Kalilauge hinzu, erhitzt 1/2 Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden und titriert nach Verdünnen mit Alkohol mit n/2-Schwefelsäure zurück.

Anforderungen des D.A.B. VI.

Myrrhe besteht aus Körnern oder löchrigen Klumpen von gelblicher rötlicher oder brauner, innen oft stellenweise weißlicher Farbe in kleinen Stücken durchscheinend. Die Bruchfläche ist körnig. Myrrhe riecht würzig und schmeckt zugleich bitter und kratzend und haftet beim Kauen an den Zähnen.

Beim Zerreiben von Myrrhe mit Wasser entsteht eine weißgelbe Emulsion. Schütteln von 1 g gepulverter Myrrhe mit 3 ccm Aether, filtrieren, verdampfen des gelblichen Filtrates, Zutretenlassen von Dämpfen der rauchenden Salpetersäure zu dem Verdampfungsrückstand: rotviolette Farbe des Rückstands.

Uebergießt man einige Körnchen Myrrhe mit 1 Tropfen 80prozentiger Schwefelsäure und gibt ein Kriställchen Vanillin hinzu, so färbt sich die Säure rot. Die Rotfärbung bleibt beim Verdünnen mit Wasser bestehen. Ausziehen von 3 g Myrrhe mit siedendem Weingeist filtrieren durch ein gewogenes Filter, trocknen desselben samt Inhalt bei 100°. Der Rückstand darf höchstens 2 g wiegen und muß sich fast völlig in Wasser zu einem trüben Schleime lösen.

1 g Myrrhe darf nach dem Verbrennen einen Aschengehalt von nicht mehr als 0,07 g hinterlassen.

Eine Verwechslung mit der wohl kaum nach Europa kommenden Bisabol-Myrrhe ist durch das Fehlen der Farbenreaktionen zu erkennen, nach K. Dieterich auch durch die viel niedrigere V.Z. (145) und D.Z. (125).

Eine weitere Probe beruht auf der völligen Löslichkeit der Heerabol-Myrrhe in der 10—15fachen Menge einer 60-prozentigen Chloralhydratlösung (Mauch).

Ein Verschnitt mit fremden Harzen kann unter Umständen auch durch die Analysen-Quarzlampe aufgedeckt werden. Nach Wolff und Toeldte leuchtet Myrrhe in dem ultravioletten Licht dieser Lampe sehr schwach, das Pulver schwach grünlichgelb, die Lösung in Butylazetat ziemlich stark grünlichgrau, ebenso der Abdampfrückstand dieser Lösung. Da die meisten in Betracht kommenden Harze bläuliche Farbtöne der Fluoreszenzfarbe aufweisen und zum Teil viel stärker leuchten, ist hierdurch ein weiteres diagnostisches Mittel zur Untersuchung gegeben.

Verwendung. Die Myrrhe ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und diente schon im alten Aegypten

als Heilmittel, Räucherwerk (wie Weihrauch) und als Ingredienz der zum Einbalsamieren verwendeten Stoffe. Heute ist die Myrrhe fast ausschließlich auf die Verwendung zur Mundpflege in Form der Tinctura Myrrhae beschränkt.

β. Bisabol-Myrrhe.

Bisabol-Myrrhe, die nicht handelsüblich ist, wurde von Tucholka genauer untersucht[327]). Als Stammpflanze wird Commiphora erythrea angegeben, doch ist die Abstammung unsicher.

Tucholka fand ein indifferentes Harz ($C_{29}H_{47}O_6$[328]) und einen Neutralkörper von Aldehyd- oder Ketonnatur ($C_{20}H_{32}O_4$). Ferner zwei freie und zwei gebundene Harzsäuren, von denen je eine ein alkohollösliches Bleisalz liefert.

Im ätherischen Oel wurde der Ester einer Fettsäure gefunden, ferner ein Körper $C_{56}H_{96}O$ (??), der in Beziehung zum Farbstoff der Myrrhe stehen soll, und ein unbekanntes Terpen.

Die Bisabol-Myrrhe gibt die Farbreaktionen der offizinellen Myrrhe nicht.

4. Opoponax.

Unter Opoponax verstand man früher zwei völlig von einander verschiedene Harze. Das eine, das heute wohl kaum noch im Handel zu finden ist, stammt von einer Umbellifere (Chironium Opoponax Koch wird angegeben). Das andere Harz, das heute handelsübliche Produkt, ist das Gummiharz einer persischen Burserazee (genannt wird Balsamodendron Kafal Knuth, vielleicht auch Balsamodendron erythreum).

Genaue Angaben über die Gewinnung finden sich nicht, jedoch besteht wohl kaum ein Zweifel, daß das Harz in üblicher Weise durch Anschneiden der Stengel zum Ausfließen gebracht wird.

Aeußere Eigenschaften. Opoponax stellt nußgroße bräunlichgelbe bis bräunliche Stücke dar, deren Bruch ziemlich hell, bisweilen weißlich ist und der durch zusammenhängende größere Gummiteilchen oft körnig gesprenkelt erscheint. Der Geruch ist balsamisch und angenehm. Gute Sorten haben einen ziemlich starken Geruch, doch finden

---

[327]) Tucholka, Arch. Pharm. 253, 290.

[328]) Diese Formel (H_{47}!) ist natürlich unmöglich. Aber auch C_{29} und O_6 darf man anzweifeln. Es ist ein von vornherein aussichtsloses Beginnen, durch Elementaranalysen von amorphen, in ihrer Reinheit sehr fragwürdigen Substanzen von so hohem Molekulargewicht Einblick in die Zusammensetzung bekommen zu wollen.

sich auch minderwertige mit schwachem Geruch. Bei diesem tritt nach Erfahrung des Verfassers der Geruch deutlich hervor, wenn man einige Körnchen mit Wasser im Reagensglas erwärmt.

Chemische Zusammensetzung. Tschirch und Baur[329]) haben die Zusammensetzung des Opoponax eingehend studiert, wobei sie folgendermaßen vorgingen:

Mit Petroläther wurde das ätherische Oel und das Harz extrahiert. Beim Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther blieb ein Resen in Lösung, das α-Panaxresen genannt und dem die Formel $C_{32}H_{54}O_4$ gegeben wurde.

Das mit Petroläther ausfallende Resen wurde β-Panaxresen genannt. Es wurde auch folgende Methode angewendet: Das zunächst mit Petroläther extrahierte Opoponax wurde in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wurde dann mit verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt. Aus der so behandelten ätherischen Lösung wurde dann das β-Panaxresen gefällt. Es erhielt die Formel $C_{32}H_{52}O_5$.

In das Ammoniak ging ein Körper über, der als Panaxresinotannol bezeichnet wurde (Formel $C_{34}H_{50}O_8$). Es gab mit Bleiessig eine gelbe Fällung, mit Eisenchlorid eine grünlichschwarze Färbung.

Nach erschöpfender Extraktion mit Aether wurde mit Alkohol aufgenommen und nach Entfernung des Alkohols aus dem Extrakt mit heißem Wasser ein Harz gefällt, das mit dem Panaxresinotannol übereinstimmte. In die Lösung ging Bitterstoff über.

Außer diesen Bestandteilen fand Tschirch in einem Destillationsrückstand, der von der Gewinnung des ätherischen Oeles durch die Firma Schimmel u. Co. stammte, noch einen vierten Körper, der aus der Droge selbst nicht erhalten werden konnte. Zur Gewinnung desselben wurde der Destillationsrücksand in Aether gelöst und die ätherische Lösung wieder mit Ammoniak ausgeschüttelt. Der Aether wurde verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt. Nach Zusatz von Alkohol wurde die Fällung krümelig und aus ätherhaltigem Alkohol konnten Kristalle erhalten werden.

Diese Substanz, die den Namen Chironol erhielt, kristallisierte in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 176°. Die Formel ergab sich zu $C_{28}H_{48}O$. Das Chironol lieferte eine Azetyl- und eine Benzoylverbindung.

Das durch kalte Extraktion mit Petroläther erhaltene ätherische Opoponaxöl ergab bei der Destillation bis 150° Terpene, dann ging ein gelbliches Oel über. Dieses lieferte bei der Verseifung flüchtige Fettsäuren und einen bei 220

[329]) Tschirch und Baur, Arch. Pharm. 1895, 209.

bis 255° siedenden Anteil. Die Fraktionen bis 250° hatten Anisgeruch, die Fraktion 250—255° hatte nur schwachen Geruch. Die Formel dieser Fraktion war $C_{56}H_{96}O$. Tschirch vermutet eine Beziehung zum Chironol ($2 \times C_{28}H_{48}O = C_{56}H_{96}O_2$), eine sehr gewagte Hypothese.

Die Mengenverhältnisse der Bestandteile des von Tschirch und Baur (a. a. O.) untersuchten Opoponax waren folgende:

Gummi und Pflanzenreste	70 %
Harz	19 %
Aetherisches Oel	6,5 %
Verlust bei 100°	4,5 %

Kennzahlen und Untersuchung. Einwandfreie Zahlen sind äußerst spärlich vorhanden. Die wenigen von K. Dieterich bestimmten Werte schwanken überdies sehr stark:

V.Z. = 96 — 152; D.Z. = 81 — 125.

Am wertvollsten dürften die Säurezahlen sein, die direkt bestimmt wurden und zwischen 10 und 30 lagen.

Die Bestimmung der S.Z.d. wurde in ähnlicher Weise, wie bei der Myrrhe vorgenommen:

1 g fein gepulverte Probe wird mit 30 ccm Wasser 1/4 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, dann nochmals ebenso lange nach Zusatz von 50 ccm Alkohol. Nach dem Erkalten wird mit alkoholischer n/2-Kalilauge titriert.

Als Verfälschungsmittel oder Verwechslungsmöglichkeit wird von K. Dieterich Umbelliferen-Opoponax angegeben (S.Z. 23 — 58; V.Z. 137 — 199; D.Z. 105 — 120), ferner Myrrhe, Bdellium und Galbanum.

Verwendung: Zu Parfümeriezwecken.

Ueber Umbelliferen-Opoponax siehe Seite 278.

5. Weihrauch (Olibanum, Gummiresina Olibanum).

Weihrauch ist das Gummiharz einiger in Südarabien und Somali heimischen Boswellia-Arten, von denen besonders Boswellia Carteri Birkw. und die indische Boswellia serrata genannt werden.

Das Harz kommt nur in der sekundären Rinde in schizogenen Harzbehältern vor. Weder im Holz, noch im Mark fanden sich Sekretgänge. Zur Gewinnung des Harzes werden, im Februar oder März beginnend, Einschnitte gemacht, die in den folgenden Monaten noch vertieft werden. Das austretende Gummiharz wird nach dem Eintrocknen abgelesen.

Aeußere Beschaffenheit. Weihrauch bildet kleine runde oder tränenförmige Körner, die blaßgelbe bis

rötlichgelbe Farbe haben, bestäubt und matt aussehen. Der Bruch hat Wachsglanz. Beim Kauen zerfällt Weihrauch und wird weich. Der Geschmack ist aromatisch und bitter.

Chemische Zusammensetzung. Ein sehr erheblicher Teil (etwa $^1/_8$ der Droge) besteht nach Tschirch und Halbey[380]) aus einer kristallisierenden Säure, der Boswellinsäure, die bei 142° sintert und bei 150° schmilzt. Tschirch erteilt ihr die Formel $C_{32}H_{52}O_4$. Von den verschiedenen Methoden zur Gewinnung der Boswellinsäure, die Tschirch angibt, sei die folgende angeführt:

Die Droge wird mit 90prozentigem Alkohol ausgezogen. Nach Konzentration dieser Lösung wird in viel Wasser gegossen, dem etwas Salzsäure zugegeben ist. Das ausfallende Harz wird mit Wasser geknetet und mehrmals umgefällt. Dann wird das ätherische Oel abdestilliert. Das so erhaltene „Reinharz" wird in Aether gelöst, die Lösung mit konzentrierter Natronlauge geschüttelt. Nach einiger Zeit scheidet sich zunächst an der Trennungszone, dann in der ätherischen Schicht, das kristallinische Natriumsalz der Boswellinsäure ab.

Nach Auswaschen des Salzes mit Aether und Alkohol wird es als spröde Masse erhalten. Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung kristallisiert es in Nadeln, die sich zu Drusen vereinigen.

Zur Gewinnung der freien Boswellinsäure wird das Natriumsalz in Alkohol gelöst und in Salzsäure zersetzt. Die freie Säure fällt dabei flockig aus; sie ist, wenn auch schwierig, zur Kristallisation zu bringen.

Das Natrium- und Kaliumsalz der Boswellinsäure entspricht dem normalen Salz einer einbasischen Säure, das Barium- und Kalziumsalz aber einem sauren Salz der Formel:

$$(C_{32}H_{51}O_4)\,2\,.\,M^{II} + 2\,(C_{32}H_{52}O_4).$$

Dieses Verhalten entspricht ganz dem der Abietinsäure, bei der ebenfalls die Alkalisalze neutrale Salze sind, während die Salze der Schwermetalle saure Salze oder besser wohl Additionsverbindungen der gleichen Formel darstellen, s. Seite 88 (Verfasser).

Außer der Boswellinsäure fanden Tschirch und Halbey noch ein Resen, das in den üblichen Lösungsmitteln löslich war.

Das ätherische Oel des Weihrauchs hatte die Dichte 0,875—0,885, $[\alpha]D = -11$ bis $-17°$. Es enthält Pinen, Dipenten, Phellandren, Kadinen und sauerstoffhaltige Verbindungen unbekannter Natur, wie das von Fromm und Antin beschriebene Olibanol[381]) (Sdp. 210—211°; $C_{10}H_{16}O$). Dieses liefert bei der Oxydation Pinononsäure:

---

[380]) Tschirch und Halbey, Arch. Pharm. 1898, 487.

[381]) Fromm und Antin, Ann. 1913, 258; H. Haensel (Zentrbl. 1908, I, 1837) bezeichnet als Olibanol einen nach Weihrauch riechenden flüssigen Alkohol aus Weihrauchöl, der bei 205—212° siedete, die Dichte (20°) = 0,957 aufwies und dessen spezifische Drehung = — 65° war. Seine Formel war $C_{36}H_{44}O$. Er fand auch Ester im Weihrauchöl und konnte Ameisensäure nachweisen. Das von ihm untersuchte Weihrauchöl hatte folgende Kennzahlen: d17,50 = 0,881; $[\alpha]D = +22°$; S.Z. = 2; V.Z. = 17,5.

```
CH3CH3      CO—CH3
  \ /       /
   C———————CH
   |        |
   CH——————CH2
   |
   COOH
```

Da das Verbenon $C_{10}H_{14}O$ gleichfalls Pinononsäure liefert, scheint es nicht ausgeschlossen, daß beide Körper in naher Beziehung zu einander stehen und das Olibanol vielleicht ein Hydroverbenol ist.

Kennzahlen und Untersuchung. K. *Dieterich* hat eine Anzahl von Weihrauchproben untersucht und die S.Z. ind., sowie die V.Z. bestimmt:

S. Z. ind.: 1 g Weihrauch wird mit je 10 ccm alkoholischer und wäßriger n/2-Kalilauge und 50 ccm Benzin übergossen. Nach 24stündigem Stehen werden 500 ccm Wasser zugegeben und zurücktitriert.

V. Z.: 1 g Weihrauch wird mit 100 ccm Alkohol und 20 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge am Rückflußkühler erhitzt und dann zurücktitriert.

Nach diesen Methoden fand K. *Dieterich*:

S.Z. ind. ca. 30—50. Die Sorte „electum“ hatte die niedrigsten Werte.
V.Z. ca. 140 — 230
D.Z. ca. 110 — 170.

Bei den großen Schwankungen der V.Z. und D.Z. ist wohl nur die Säurezahl zur Untersuchung brauchbar. Dabei ist es nach Versuchen des Verfassers nicht notwendig, die etwas umständliche und 24 Stunden dauernde Methode *Dieterichs* anzuwenden, sondern man kann folgendermaßen verfahren:

1 g Olibanum wird auf dem Wasserbad am Rückflußkühler mit 20 ccm 50prozentigem Alkohol erwärmt und nach Lösung, bzw. der Bildung einer homogenen Flüssigkeit unter Zusatz von mindestens 50 ccm Alkohol mit alkoholischer n/2-Kalilauge titriert.

Die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen lagen bei 6 Proben zwischen 36 und 49, also innerhalb der *Dieterich*schen Werte. Die hauptsächlichsten Verfälschungen, Kolophonium und Terpentin, erhöhen die Säurezahl. Geringe Zusätze sind aber so nicht zu erkennen. Auch die *Storch-Morawski*-Reaktion versagt hier, da Weihrauch ebenfalls Färbungen ergibt, die nicht sicher von der Abietinsäure-Reaktion zu unterscheiden sind.

Mikroskopisch ist bisweilen durch vorhandene Abietinsäurekristalle ein Verschnitt mit „gewöhnlichem“ Terpentin zu erkennen. Zum *Nachweis des Kolophoniums* kann man nach Erfahrung des Verfassers folgendermaßen vorgehen:

Die Droge wird zunächst mit Petroläther ausgezogen. Der Petroläther wird aus der Lösung verdampft und der Rückstand mit höchstens der gleichen Menge an Azeton aufgenommen. Aus der Lösung kristallisiert, wenn man für langsame Verdunstung sorgt, bei Vorhandensein von Kolophonium Abietinsäure aus, die man aus Essigäther umkristallisieren kann und durch Bestimmung des Schmelzpunktes (etwa 165°) und der Säurezahl (180—184), sowie durch die Storch-Morawski-Reaktion und die Bildung des gelatinösen Ammoniumsalzes beim Schütteln der petrolätherischen Lösung mit ein bis zwei Tropfen Ammoniak identifizieren kann.

Verwendung findet Weihrauch heute wie in alter Zeit als Räuchermittel, besonders zu Kultzwecken.

6. Bdellium.

Zu den Burserazeenharzen gehört auch ein heute aus dem Handel verschwundenes, früher aber offizinelles Harz, das Bdellium. Die Abstammung ist nicht sicher; für das afrikanische Bdellium wurde Commiphora afrikana, für das ostindische Balsamodendron indicum in Anspruch genommen.

Ostindisches Bdellium beschreibt K. Dieterich als unförmige, 4 — 5 cm große, sehr unreine, äußerlich der Myrrhe ähnliche Masse, ähnlich wie Bisabolmyrrhe riechend, von scharfem und bitterem Geschmack. Die Stücke sind rauh, matt und von wachsglänzendem Bruch. Sie geben mit Wasser eine weißliche Emulsion.

Afrikanisches Bdellium stellt rötliche, ovale oder runde, etwa 2 cm starke Stücke dar, außen fettglänzend, in der Wärme weich und knetbar.

Von Myrrhe, mit der das Bdellium sonst große Aehnlichkeit hat, unterscheidet es sich schon durch das Fehlen der Farbenreaktionen mit oxydierenden Reagentien (s. Myrrhe). Die Zusammensetzung des Harzes ist unbekannt.

Nach den bei Myrrhe beschriebenen Methoden fand K. Dieterich folgende Kennzahlen:

	Afrikanisches Bdellium	Indisches Bdellium
S.Z.d.	9—21	ca. 35
V.Z.	82—111	ca. 85
D.Z.	70—96	ca. 46

Nach Hirschsohn löst Petroläther aus indischem Bdellium etwa 10%, aus afrikanischem 20—35%.

h) Euphorbiaceae.

Euphorbium (Gummiresina Euphorbium).

Dieses zu den Gummiharzen gehörende Harz stammt vorzugsweise von der in Marokko beheimateten Euphor-

bia resinifera Berg, wird jedoch wahrscheinlich auch von anderen Euphorbia-Arten gewonnen, so z. B. von Euphorbia canariensis L., Euphorbia officinarum L. u. a. m.

Euphorbium wird durch Anschneiden der Stengelkanten der blattlosen, bis zu 2 m hohen Pflanzen gewonnen. Der Milchsaft, der sich in ungegliederten Milchsaftröhren befindet, tritt dann aus und wird nach dem Eintrocknen abgenommen. Die Gewinnung wird ausschließlich in Marokko, hauptsächlich im Distrikt Entifa, betrieben.

Aeußere Eigenschaften. Euphorbium stellt bräunliche bis mattgelbe, leicht zerreibliche Stücke von unregelmäßiger Form dar. Die etwa haselnußgroßen Stücke weisen im Inneren vielfach die zweistacheligen Blattpolster, die Blütengabeln und die dreiknöpfigen Früchte der Stammpflanze auf. Mindestens aber sind Reste dieser Teile oder Abdrücke derselben zu finden. Sind in einer Ware viele Stücke ohne diese Kennzeichen vorhanden, dann ist sie sehr verdächtig.

Der Geschmack ist brennend scharf, der Geruch schwach, doch reizt das Pulver stark zum Niesen und ruft Entzündungen der Schleimhäute (Mund, Augen, Nase) hervor.

Chemische Zusammensetzung. Neben wechselnden Mengen von Pflanzengummi, meist um etwa 20% herum, ist ein in Aether lösliches, sowie ein in Aether unlösliches Harz unbekannter Natur zugegen. Die Gesamtmenge der Harze beträgt etwa 40 Prozent, die des löslichen etwa doppelt so viel, wie die des unlöslichen Harzes. Ferner noch etwa 20% Euphorbon[332]). Diese Verbindung wurde zuerst von Flückiger kristallisiert erhalten[333]), der ihr auch den Namen Euphorbon gab. Das Euphorbon ist löslich in Petroläther, unlöslich in kaltem Alkohol; aus Essigätherlösung konnte es gut kristallisiert erhalten werden. Flückiger (a. a. O.) fand den Schmelzpunkt zu 116—119° und stellte die Formel $C_{15}H_{22}O$ auf. Hesse[334]) fand den Schmelzpunkt zu 113—114° und gab als Formel $C_{15}H_{24}O$ an. Neuere Untersuchungen von Tschirch und Paul[335]) und von Emmerling[336]) ergaben ein weit höheres Molekül, $C_{30}H_{48}O$, wonach das Euphorbon in die gleiche Reihe von Resinolen gehören würde, in die auch das Lupeol zu zählen ist, nämlich $C_nH_{2n-12}O$

[332]) Rose Pogg. Ann. 1841, 369.
[333]) Flückiger, J. 1868, 809.
[334]) Hesse, Ann. 1878, 193.
[335]) Tschirch und Paul, Arch. Pharm. 1905, 273; siehe auch Otto Arch. Pharm. 1903, 223.
[336]) Emmerling, Ber. 1908, 1373.

Weitere Bestandteile des Harzes sind etwa 1% Kautschuk, 1,5 Prozent Aepfelsäure, Aschenbestandteile usw. Tschirch und Paul fanden auch eine Harzsäure (Euphorbiasäure), der sie die Formel $C_{24}H_{30}O_6$ gaben. Das Gummi ist z. T. mit Alkohol fällbar.

Kennzahlen und Untersuchung. Es sollen die Grenzwerte angegeben werden, die sich in der Literatur finden, neben den Werten, die Verfasser als Grenzwerte bei sieben Proben fand,

	Literaturwerte[387])	Werte des Verfassers
S.Z.d.	13—25	12—24
V.Z.h.	70—93	70—80
D.Z.	49—68	52—65

Obwohl die Literaturangaben sich auf den Extrakt beziehen, während Verf. die ganze Droge untersuchte, stimmen die Angaben doch gut überein.

K. Dieterich bestimmte die Säurezahl, die Harzzahl, Gesamtverseifungszahl und die Gummizahl (die drei letzten nach den gleichen Methoden, wie sie bei Ammoniakum, S. 268 angegeben sind).

K. Dieterich fand:

S.Z. direkt	13—25
H.Z.	71—78
G.V.Z.	82—91
G.Z.	10—16

Die S.Z. Dieterichs stimmt mit den oben angeführten gut überein. Die Werte für die Harzzahl und Gesamtverseifungszahl liegen innerhalb der Werte der V.Z.h.

Verfälschungen mit anderen Harzen scheinen nicht beobachtet worden zu sein, dagegen finden sich häufiger minderwertige Harze, die viel Asche und Pflanzenteile enthalten.

Das Deutsche Arzneibuch VI. verlangt, daß der Rückstand der Extraktion mit siedendem Alkohol nicht mehr als 50% beträgt, und setzt einen Aschengehalt von höchstens 10% fest.

Als charakteristisches Merkmal ist noch zu erwähnen, daß Euphorbium im Gegensatz zu anderen Gummiharzen beim Verreiben mit Wasser keine Emulsion gibt. Ferner eine von Tschirch angegebene Reaktion: Beim Unterschichten des Petrolätherextraktes mit Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure entsteht ein blutroter Ring.

Verwendung. Obwohl Euphorbium schon im alten Rom bekannt war, ist man über seine Herkunft erst seit Mitte des 19. Jahrhunderts unterrichtet. Die früher um-

---

387) Beckurts und Brüche, Arch. Pharm. 230, 91; Kreml, Notiz z. Prüfung d. Arzneimittel 1889.

fangreiche medizinische Verwendung ist heute auf die Verwendung als Bestandteil des Emplastr. Cantharid. und auf die Tierheilkunde als äußerliches Reizmittel beschränkt. Man hat auch vorgeschlagen, Euphorbium solchen Anstrichmitteln zuzusetzen, die als Schutz gegen den Anwuchs von Muscheln und Algen an Schiffsböden dienen.

Als Handelssorten sind Euphorbium electum und Euphorbium, gepulvert, zu erwähnen. Das Pulvern muß mit Vorsicht ausgeführt werden. Wegen der starken Reizwirkung gehört das Euphorbium zu den vorsichtig aufzubewahrenden Stoffen, den sogenannten Separanden.

Ein Gummiharz von Euphorbia tirucalli beschreibt L. Rayband[338]) als braungelbe Stücke, die in Benzin, Aether, Amylazetat, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff löslich sind, schwerer löslich in Amylalkohol und Methylalkohol, wenig in Eisessig und Ligroin, unlöslich in Azeton. In Alkohol löste sich der größte Teil. Beim Kochen mit Wasser ging ein Teil in eine (kolloidale) weißliche Lösung über, die beim Kochen mit 5% HCl reduzierende Zucker, darunter Arabinose, lieferte. Mit Salpetersäure wurde Schleimsäure gebildet. Ferner wurde eine Oxydase gefunden. Der Gummigehalt war im Verhältnis zum Harzgehalt sehr hoch.

Angaben über die Milchsäfte einiger in Sardinien sehr häufiger Euphorbiazeen, wie Dendroides L., Charanias L., Pinea L., macht Rinaldo Binaghi, der auch ihre Giftwirkung beschreibt[339]).

i) Anacardiaceae.

1. Mastix.

Das Mastix-Harz stammt von Pistacia lentiscus, die zwar an allen Mittelmeerküsten vorkommt, jedoch ausschließlich auf der Insel Chios ausgebeutet wird, und zwar im Süden und Südwesten der Insel in der Umgebung von etwa zwanzig sogenannten Mastixdörfern (μαστιχοχορια). Zur Harzung kommt die baumartige breitblättrige Variante Pistacia lentiscus var. Chia D. C., die sich durch reichlichen Harzfluß und Güte des Harzes auszeichnet[340]).

Der Mastix findet sich in den Bäumen in rein schizogenen Harzgängen vor, die als Gewebslücken in der Rinde

[338]) L. Rayband C. r. Soc. Biol. 1920, 1442.
[339]) R. Binaghi, Giorn. d. Chim. ind. ed appl. 1922, 260.
[340]) Genaue Angaben finden sich zuerst in der Warenkunde von Beckmann, Göttingen 1793, später in einem Werk von Pauli: „Die Insel Chios", 1883.

verlaufen und von sezernierenden Zellen umgeben sind. Das Material zur Harzbildung liefert demgemäß nur der Inhalt dieser Zellen, nicht, wie bei lysigenen Harzbildungen auch die Zellwand. Durch Schuppenabfall rücken die Harzgänge so weit nach außen, daß die leichteste Verletzung bereits Harzaustritt zur Folge hat. Das Holz ist harzfrei.

Gewinnung des Mastix. Der ganze Stamm bis zur Krone hinauf wird mit zahlreichen kleinen, senkrecht verlaufenden, parallelen Einschnitten verletzt. Auch Kreuzschnitte werden gemacht, die vorteilhafter sein sollen, da sie mehr dem Laufe der Harzgänge entsprechen. Unmittelbar nach dem Mitte Juni erfolgenden Anschnitt tritt das Harz aus, das z. T. an den Schnitträndern erstarrt, z. T. in Tropfen abfällt und auf dem Boden erhärtet. Zur Vermeidung einer Verunreinigung des Harzes wird die Umgebung des Stammes mit Steinplatten bedeckt. Gelegentlich fallen auch Tropfen auf abgefallene Blätter (s. u.). Die beste Sorte ist das vom Baum abgelesene Harz. Die zweite, den Hauptteil der Handelsware bildende Sorte ist die von den Steinplatten abgenommene und die dritte, geringste Sorte endlich stellt den Anteil dar, der in die Zwischenräume der Steinplatten gefallen und daher durch Erde usw. verunreinigt ist. Die Ernte dauert bis in den August hinein. Jeder Baum liefert etwa 4—5 kg jährlich.

Aeußere Eigenschaften. Mastix bildet rundliche oder längliche Körner vom Durchmesser 0,3—0,5 cm, seltener größere bis zu etwa 2 cm. Die Farbe ist blaßgelb, mitunter grünlich. Der Geruch und Geschmack ist spezifisch aromatisch. Beim Kauen erweicht das Harz und bildet dann eine breiige Masse. Die Oberfläche der Körner ist matt, weißlich. Es handelt sich jedoch nach den Untersuchungen von Wiesner dabei weder um eine eigentliche Verwitterungsschicht, noch um eine Abreibung der äußeren Schicht durch Gegeneinanderreiben der Körner. Vielmehr ist die Ursache in der Struktur der Oberfläche zu suchen, die durch die Kontraktion beim Erstarren des Harzes Sprünge und „Erstarrungsfiguren" bekommt, bei denen die äußersten Teile dann verwittern.

Gelegentlich lassen flache Körner die Struktur der Oberhaut der Blätter von Pistacia lentiscus deutlich erkennen. Insbesondere tritt nach Wiesner die Cuticula sehr stark, oft deutlicher als auf den Blättern selbst hervor. Es handelt sich hier augenscheinlich um solche Körner, die auf abgefallene Blätter getropft sind.

Der Bruch des Mastix ist muschelig und in frischem Zustande glasglänzend. Die Dichte liegt etwa zwischen 1,03 bis 1,08. Bei 80° etwa erweicht Mastix und schmilzt zwischen 100 und 120°.

In Aether, Amylalkohol und Benzol, sowie dessen Homologen ist Mastix völlig löslich, teilweise in Alkohol, Methylalkohol, Azeton, Eisessig, Chloroform, Terpentinöl, wenig in Schwefelkohlenstoff. Ueber die Löslichkeit in Petroläther gehen die Angaben auseinander. Nach K. Dieterich scheinen Sorten vorzukommen, die fast unlöslich sind. Nach der Untersuchung zahlreicher Proben, die Verf. angestellt hat, möchte er sich dem Urteil von Hirschsohn anschließen, der recht beträchtliche Mengen von in Petroläther löslichen Stoffen fand, je nach Art des Harzes und den Siedegrenzen des Petroläthers zwischen 30—75%.

Chemische Zusammensetzung. Nach Tschirch und Reutter[841]) lassen sich aus der ätherischen Lösung des Harzes mit Ammoniumkarbonatlösung zwei isomere, nicht kristallisierende einbasische Harzsäuren (zusammen 4%) extrahieren, von denen die eine (α-Mastizinsäure) ein alkoholunlösliches, die andere (β-Mastizinsäure) ein alkohollösliches Bleisalz gibt. Beide schmelzen bei ca. 90° und haben die Formel $C_{23}H_{36}O_4$. Zieht man dann die ätherische Lösung weiter mit Sodalösung aus, so erhält man nach Angabe der Autoren drei Säuren, von denen die eine, allerdings nur 0,5% des Harzes, kristallisiert (Mastikolsäure, Formel ebenso, wie die der Mastizinsäuren), Schmelzpunkt 201°, im Gegensatz zu den Mastizinsäuren in Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol schwer löslich.

Die beiden anderen Säuren, Mastikonsäuren, die aus den Mutterlaugen der Mastikolsäure gewonnen und durch die verschiedene Löslichkeit der Bleisalze getrennt wurden, sind amorph. Die α-Mastikonsäure gibt ein alkoholunlösliches, die β-Mastikonsäure ein alkohollösliches Bleisalz. Die α-Säure (Ausbeute 20%) schmolz bei 107,5° (sintert bei 95°), die β-Säure (Ausbeute 18%) bei 91—92°. Die Löslichkeit beider Säuren ist die gleiche wie die der Mastikolsäure. Formel $C_{32}H_{48}O_4$.

In der ätherischen Lösung befanden sich dann noch zwei Resene. Das eine, das die Autoren Mastikoresen nannten, war in Alkohol löslich, die Menge war 30%, der Schmelzpunkt 74—75°, es war in Alkohol unlöslich; seine Menge betrug 20%. Endlich wurden noch 2% ätherisches Oel, 5,5% Bitterstoff, Verunreinigungen usw. festgestellt.

Das β-Mastikoresen ist identisch mit dem von Johnston zuerst beschriebenen alkoholunlöslichen Stoff Mastizin[842]).

[841]) Tschirch und Reutter, Arch. Pharm. 1904, 105.
[842]) Johnston, Philos. Transact. of the Soc. of London 1839, 120.

Das ätherische Oel wurde von der Fa. Schimmel & Co. näher beschrieben[343]). Es hat die Dichte 0,858—0,868, siedet zwischen 155—160° und ist optisch aktiv, [α]D = + 22 bis + 28°. Es dürfte hauptsächlich aus Pinen bestehen.

Kennzahlen und Untersuchung. Die Säurezahl liegt etwa zwischen 50—75. K. Dieterich empfahl indirekte Bestimmung:

1 g Mastix wird mit 50 ccm Benzin (d = 0,70) übergossen, dazu 20 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge 24 Stunden stehen gelassen und ohne Wasserzusatz mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert.

Dieterich fand nach dieser Methode bei vier Proben ca. 45—48. Die V.Z. ist etwa 80—105; die Differenzzahl (die sicher keine Esterzahl darstellt) ca. 25—40.

Der Aschengehalt eines guten Mastix ist nur gering. Williams fand bei zwei Proben 0,21 und 0,14%, Stock[344]) 0,24—0,41%. Letzterer meint, daß man als Maximalgehalt 0,5% festsetzen könnte. Nach eigenen Untersuchungen an 22 Proben möchte ich für ausgesuchte Ware (Mastix electa) diesen Satz für reichlich hoch und einen Maximalgehalt von 0,25 für mehr als ausreichend halten, während für die gewöhnliche Sorte 0,5 als Höchstmaß gelten kann. Im allgemeinen übersteigt der Aschegehalt 0,3% aber nicht, außer bei der selteneren dritten Sorte, die auch bis zu 1%, ja darüber enthalten kann.

Als häufige Verfälschungsmittel werden Sandarak und Kolophonium angegeben. Verf. möchte aber bemerken, daß nach seiner Erfahrung Mastix zu den am seltensten verfälschten Harzen gehört. Die Anwesenheit von größeren Mengen Kolophonium oder Sandarak kann schon durch Erhöhung der S.Z. und V.Z. erkannt werden. Sandarak in nicht allzu geringen Mengen würde unvollständige Löslichkeit in Benzol hervorrufen, Kolophonium die Storch-Morawski-Reaktion geben.

Die von anderen Pistacia-Arten (Pistacia cabulica und Pistacia Khinjank) stammenden, kaum noch im Handel vorkommenden indischen oder Bombay-Mastixsorten haben nach K. Dieterich zwischen etwa 100 und 140 liegende Säurezahlen und könnten dadurch von dem eigentlichen Mastix, dem Chiosmastix, unterschieden werden.

Handelssorten. Im Handel erscheint ausschließlich der Chiosmastix als gewöhnliche Sorte, meist nur als Mastix, mitunter auch wohl als Tränenmastix (Mastix in lacrimis) bezeichnet. Die beste Sorte ist der ausgesuchte Mastix (Mastix elect.), der sich durch gleichmäßige Färbung der

[343]) Ber. der Firma Schimmel u. Co. 1893, I, 64.
[344]) E. Stock, Grundlagen des Lack- und Farbenfaches Bd. III, 126.

Körner auszeichnet. Der seltener vorkommende „gemeine Mastix“ ist die schlechteste durch Sand usw. verunreinigte Ware.

Mastix wird in Kisten zu etwa 60 kg. gehandelt.

Verwendung. Im Orient dient Mastix viel als Kauharz, auch wird er bei der Bereitung alkoholischer Getränke verwendet, sei es besonderer Art (Mastiki, Raky), sei es bei Weinen, die durch Lagern über Mastix einen strengen, eigenartigen Geschmack erhalten. Nach der Angabe von Kennern soll dieser Geschmack zuerst abstoßend wirken, aber seinen besonderen Reiz ausüben, wenn man erst einmal sich an seine Eigenart gewöhnt habe.

Bei der Herstellung von Pflastern wird die hohe Klebekraft des Mastix ausgenutzt. So bildet er auch mit geeigneten Zusätzen versehen, den Hauptbestandteil des namentlich im Weltkriege viel verwendeten Mastisols, das zum Ankleben von Verbänden dient. Mastixlösungen werden auch auf dem Theater zum Ankleben von Bärten benutzt. In der Lackindustrie, in der er früher häufiger verwendet wurde, wird er heute wohl nur noch zu Negativlacken (zum Schutze der Gelatineschicht von photographischen Platten) gebraucht, allenfalls auch zu Decklacken bei der Zinkätzung der Autotypien und für einige andere spezielle Zwecke. Endlich wird er auch zur Herstellung von Kitten für Edelsteine und Imitationen verwendet.

Die medizinische Verwendung geht bis in das Altertum zurück; so wird Mastix bereits bei Theophrast und Dioskorides erwähnt.

Die jährliche Produktion soll sich auf etwa 125 000 kg belaufen.

2. Japanischer Lack (Rhuslack).

Der Japanische Lack bildet eine Klasse für sich, weshalb ihm Tschirch auch eine besondere Abteilung in seinem System einräumt. Der Japanlack und die ihm sehr ähnlichen Produkte, Burmalack, Tsitsilack und dergleichen kann man nach Tschirch infolge ihres charakteristischen Gehaltes an oxydierenden Fermenten (Oxydasen) als „Enzymoresine“ bezeichnen.

Der japanische Lack oder Japanlack[345]) ist der Milchsaft der Rhus vernicifera (japanisch: urushi no-ki), eines in China und Japan vorkommenden Baumes. Es wird indessen behauptet, daß der japanische Lackbaum nicht

[345]) Der Name Japanlack bedeutet im Handel in Deutschland nicht den eigentlichen Japan- oder Rhuslack, sondern Emaillefarben, meistens weiße oder schwarze, jedoch auch bunte. Der echte Japanlack ist kein Handelsgegenstand. Die vor längerer Zeit versuchte Einführung ist gänzlich gescheitert.

völlig identisch mit dem chinesischen sei und eine Kulturvariation desselben darstelle. Die Kultivierung und die Gewinnung des Lackes findet hauptsächlich in den nördlichen Distrikten Japans statt, im Tal des Tamadi gawa, im westlichen Aidzu, im nördlichen Eclugo und in den Provinzen Echizen, Uago und Muten. Als bester Lack gilt der aus Yoshino in Jamato.

Gewinnung des Japanlackes. Die Baumstämme und die dickeren Aeste werden mit zahlreichen parallelen, horizontal verlaufenden Einschnitten versehen. Aus diesen tritt der Saft in einzelnen zähen Tropfen aus. Die Menge des Saftes ist außerordentlich gering. Selbst bei Opferung des Baumes und Gewinnung des minderwertigen Astlackes (Seshime oder Shemiurushi) liefert ein Baum nur 25—55 g Rohlack.

Die Gewinnung des Astlackes geschieht in der Weise, daß man die unmittelbar nach dem Laubfall abgeschnittenen Aeste in warmes Wasser stellt, und zwar so, daß die Enden noch aus dem Wasser herausragen. Die herausragenden Enden werden dann angeschnitten, worauf der Saft herausquillt.

Die Gewinnung geht vom April bis in den Oktober hinein. Der im Hochsommer gewonnene Saft ist das beste, der im Frühjahr gesammelte das dünnste und minderwertigere Erzeugnis.

Aeußere Eigenschaften. Der Stammlack (Kiurishi) stellt eine graugelbe dickflüssige Masse dar, die von kleinen Körnchen durchsetzt ist. Der Astlack ist kornreicher und daher breiiger als der Stammlack.

Der durch Baumwollstoff oder japanisches Papier filtrierte Lack (Ki-sho-mi) ist grau bis lohbraun, von Syrupkonsistenz und schwach süßlichem Geruch.

Die mikroskopische Untersuchung läßt nach Rein[346]) eine bräunliche Grundmasse erkennen, in der sich größere und kleinere Kügelchen befinden. Die nur spärlich vertretenen größeren erscheinen farblos und lösen sich in Wasser. Die kleineren sind alkohol-, aber nicht wasserlöslich.

Der durch Trocknen in der Sonne oder über Feuer wasserärmer gewordene Lack (Kurome-urushi) ist dunkler und trocknet schwerer, wenn die Erwärmung zu weit getrieben ist (s. u.). Auch bei gewöhnlicher Temperatur dunkelt der Japanlack nach und bedeckt sich mit einer unlöslichen Schicht, die aus dem gleichen Oxydationsprodukt besteht, das auch die getrocknete Lackschicht aufweist.

Chemische Zusammensetzung. Nach Rein, (a. a. O.), mit dessen Angaben auch der Befund von

[346]) Rein, Japan nach Reisen und Studien, Leipzig II 410.

Tschirch und Stevens[347]) übereinstimmt, enthält der Lack etwa 60—80% Alkohollösliches, etwa 5% wasserlösliche Bestandteile und etwa 15—35% Wasser.

Der alkohollösliche Teil besteht aus verschiedenen phenolartigen Resinolen mit langen aliphatischen Seitenketten, teils gesättigter, teils ungesättigter Natur. Näheres siehe Kapitel „Resinole", S. 25.

Die wasserlösliche Substanz ist Gummi und ein Ferment, auf das der Stickstoffgehalt des Japanlacks zurückzuführen ist. Dieses Ferment, vom Entdecker Bertrand[348]) Lackase genannt, ist eine Oxydase, die die Oxydation des Urushiols wahrscheinlich an Stelle der Doppelbindungen in der Seitenkette bewirkt.

Das „Oxyurushiol", das also auch ein Gemisch verschiedener Substanzen darstellt, ist von außerordentlicher Festigkeit und Zähigkeit, sowie von großer Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel und chemische Einflüsse.

Die Oxydation geht am besten bei feuchter Luft vor sich. Bei zu starker Erwärmung verliert die Lackase, wie alle Fermente von eiweißartigem Charakter, ihre Wirksamkeit und zwar bei Temperaturen, wie sie viele Eiweißarten als Koagulationstemperatur aufweisen. Es ist auch behauptet worden, daß das Ferment durch koaguliertes Eiweiß mitgerissen und dadurch unwirksam wird. Tschirch konnte aber keine Koagulation beobachten. Nach den heutigen Vorstellungen würde man aber schon in einer Dispersionsvergröberung die Ursache des Unwirksamwerdens erblicken können. Schon bei Temperaturen über 30° ist ein Nachlassen der Wirkung zu bemerken. Die Lackierung wird daher bei Temperaturen von 10—25° vorgenommen.

Außer den bereits erwähnten Bestandteilen enthält der Japanlack auch einen giftigen Stoff. Tschirch und Stevens (a. a. O.) fanden, daß die Giftwirkung, die in einer Hautreizung besteht, von ätherlöslichen Stoffen ausgeht. Die Wirkung ist sehr bösartig, es entstehen schwer heilende Ekzeme. Nach den genannten Autoren haftet das Gift überdies hartnäckig an Händen und Kleidern und wird leicht durch Verschmieren verbreitet. Es ließ sich durch Waschen mit Wasser und Seife nicht entfernen, sondern nur, wenn man erst mit Bimsstein und Seife und dann mit Soda und Seife wusch. Das Gift soll ähnliche Wirkung haben wie das Primelgift.

Verwendung. Der Rhuslack, wie man sagen sollte, um Verwechslungen mit den sogenannten Japanlacken (Oellacken, Asphaltlacken) zu vermeiden, wird nur in den Pro-

[347]) Tschirch und Stevens, Arch. Pharm. 1905, 204.
[348]) Bertrand, Ann. Chim. et Phys. 1897.

duktionsländern verwendet. Die Einführung in Europa ist zwar früher versucht worden, jedoch, wie bereits erwähnt, völlig gescheitert.

Namentlich in Japan dient der Lack zur Herstellung der unnachahmlichen echten Lackarbeiten, deren Schönheit und Dauerhaftigkeit bewundernswert ist.

Durch Zugabe von trocknenden Oelen und Farbkörpern, wie Indigo, Auripigment, Ruß, Gold, Silber usw. werden zahlreiche Lacksorten erhalten. Die Kunst des Lakkierens hat aber leider in dem Maße abgenommen, in dem die alte japanische Kultur durch die europäische verdrängt wurde.

Der gut getrocknete Rhuslack ist eine Substanz von äußerst großer Widerstandsfähigkeit. Nach Pudor[349]) hat selbst jahrelanges Liegen im Meerwasser den Lackierungen keinen Abbruch tun können. Auch gegen Säuren und Alkalien, wenn sie nicht allzu konzentriert sind, ist der getrocknete Rhuslack unempfindlich. Die hohe Elastizität, die man an den japanischen Lackarbeiten feststellen kann, ist zum Teil eine Folge der natürlichen Elastizität des „Oxyurushiols", zum Teil aber auch durch die Art der Lackierung hervorgerufen. Es werden nämlich sehr viele ungemein dünne Lackierungen aufgetragen und es ist erklärlich, daß eine aus solchen dünnen Lamellen zusammengesetzte Schicht viel elastischer ist als eine Schicht aus wenigen dicken Lagen. Die Lackarbeiten werden in staubfreien Räumen vorgenommen. Die Lackierer betreten oder betraten wenigstens früher den Lackierraum nackt, um nicht Staub durch die Kleider hineinzubringen. Die Türen und Fenster werden verklebt. Zur Vermeidung von Staubentwicklung werden die Räume feucht gehalten, was auch deshalb notwendig ist, weil die Wirkung der Lackase auf das Urushiol in feuchter Luft kräftiger ist als in trockener.

k) Guttiferae.

1. Gummigutt (Gutti, Gummiresina Gutti).

Dieses Gummiharz (französisch Goume goutte, englisch Camboje oder Cambogia) stammt von mehreren Bäumen der Familie der Guttiferen ab. Die Hauptmenge des im europäischen Handel vorkommenden Gummigutts stammt nach Hanburys Untersuchungen (1864) von Garcinia morella. Das Gummigutt von Ceylon wird von

[349]) Pudor, Ztschr. öffentl. Ch. 1910, 315.

demselben Baume gewonnen[350]), der in Hinterindien (Siam, Cambogia Singapore) als G. pedicellata kultiviert wird und die Hooker als selbständige Art aufgefaßt und als Garcinia Hanburyi beschrieben hat.

Ferner liefern noch Garcinia cochinchinensis Chois (Kochinchina, Molukken), Garcinia pictoria Roxb. (Indien) und Garcinia Cambogia Roxb. Gummigutt.

Zusammenfassend kann hinsichtlich der Abstammung des Gummigutts gesagt werden, daß das Gummigutt des europäischen Handels von Garciniaarten stammt, besonders aus Siam und Ceylon, unter denen Garcinia Hanburyi, ein 15 Fuß hoher Baum der wichtigste ist.

Ueber das Vorkommen des Harzsaftes in den Geweben der Garcinia widersprechen sich die Ansichten. Als Hauptsitz des Gummigutts dürften schizogene Sekretbehälter in der sekretorischen Rinde zu betrachten sein, die spärlich auch im Mark, in den Blättern und den Früchten auftreten. Nach mikroskopischen Untersuchungen von Tschirch[351]) an Stämmen der Garcinia morella führt die Innenrinde neben stärkehaltigem Parenchym zahlreiche stark verdickte Bastfasern und einen Kranz großer schizogener Milchsaftbehälter von ca. 0,4 mm Weite mit innen unregelmäßigem, ziemlich mächtigem, weichem resinogenem Gummischleimbelag.

Nach Untersuchungen von Emma Ott kommen in der Rinde von Garcinia morella und der Varietät G. pedicellata reichlich Kalziumoxalatkristalle vor. So erklärt sich das gelegentliche Auftreten von Kalziumoxalatkristallen im Gummigutt.

Schon in der Pflanze ist das Gummigutt in Form sehr feiner Körnchen in der stark quellenden Gummischleimschicht der Sekretbehälter verteilt. Wiesner sprach die Ansicht aus, daß das Gummigut sich erst beim Anschnitt der Gewebe in der Weise bildet, daß sich das gelöste Harz mit wäßrigen Zellsäften mischt und dabei ausgeschieden wird. Dem widerspricht aber Tschirch, nach dem außerhalb der Sekretbehälter gummihaltiger Saft nicht vorkommt.

Gewinnung des Gummigutts. Die Gewinnung des Gummigutts findet durch Anschneiden der Bäume und Auffangen des Gummisaftes statt. Nach Jamie[352]) wird die Gewinnung am Ende der Regenzeit, Februar bis April,

---

[350]) M. C. Cooke, Rep. on the gums, resins in Jndia, nach Wiesner Rohstoffe des Pflanzenreichs, 1914, I, 232.

[351]) Tschirch, angew. Pflanzenanatomie, 1889, I, 506.

[352]) Jamie, J. de Pharm. et de Chim. 1875, 418 nach Wiesner (a. a. O.).

betrieben. Garcinia Hanburyi ist nach Bunsen[353]) vom zehnten Jahre an ertragfähig. Auf den Inseln Koh Rong, Koh Kong und Koh Chong und auf der gegenüberliegenden Küste Indochinas werden vom Juni bis Oktober in die Bäume spiralförmige Einschnitte bis zu 10 m Höhe gemacht. Der ausfließende Saft wird in Bambusrohren aufgefangen und in engere Bambusrohre umgegossen, in denen er dann im Laufe eines Monats erstarrt. Nach Sprengen der Hülle durch Erhitzen über freiem Feuer wird das Gummigutt dann aus den Röhren entfernt.

Die Gewinnung auf Ceylon soll einfacher sein, da man dort den Saft am Baum erstarren lassen und dann mit Messern ablösen soll. Auch soll dort eine minderwertige Sorte durch Auskochen der Blätter und jungen Fruchtschoten von Garcinia morella gewonnen werden.

Die Hauptmenge des Gummigutts kommt aus Kambodja, von wo es zu den Handelszentren Bangkok, Saigun und Singapur gebracht wird.

Aeußere Beschaffenheit. Gummigutt kommt in Stücken („Kuchen") und in Stangen in den Handel. Die erste Sorte bildet oft pfundschwere Stücke, die zweite, bessere Sorte stellt Stangen von 3—6 cm Durchmesser dar, die der Länge nach undeutlich gestreift sind (Abdruck des Inneren der Bambusrohre). Bisweilen findet man auch netzartige Struktur der Oberfläche, anscheinend Abdrücke des Inneren der Rinde, die, zu Röhren geformt, anstelle der Bambusrohre zum Auffangen des Saftes gedient hat.

Die frischen Bruchflächen sind rotgelb bis hell braunrot. Aeltere Bruchflächen sind lederbraun, später mit einer dunkelgrünen Schicht überzogen, die bei Gummigutt in Kuchen stärker ist, als bei dem in Röhren.

Der Strich ist zitronengelb bis orangegelb. Der frische Bruch hat Fettglanz, wird aber nach kurzer Zeit schon matt. Das Harz ist geruchlos, der Geschmack ist anfangs milde, gummiartig, dann aber kratzend.

Mikroskopische Untersuchung. In fettes Oel eingelegte Splitter zeigen unter dem Mikroskop eine homogene glasartige Grundmasse und darin suspendiert, eine Unzahl kleiner kugelförmiger Körper. Die Grundmasse ist Gummi, die Körnchen sind Harz.

Emulsionen des Gummigutts in Wasser zeigen die Harzkörnchen in lebhafter Molekularbewegung, dagegen nur vereinzelt Stärkekörnchen. In schlechten Sorten sind auch Reste von prosenchymatischen (Bast-) Zellen, hin und wieder auch Parenchym-Elemente. In den minderwertigeren

---

[353]) Bunsen, For. off. Rep. 1895.

Sorten, aber manchmal auch in den besten Sorten treten Kristalle von Kalziumoxalat auf. Losgelöste Splitter erscheinen in allen Färbungen von braun, grüngelb bis smaragdgrün. Die flachmuscheligen Bruchstellen zeigen radiale unregelmäßig gestaltete Sprunglinien.

Löslichkeit. Das Gummigutt ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Als bestes indifferentens Lösungsmittel empfiehlt K. Dieterich zwei Teile Alkohol und einen Teil Wasser, die aber nacheinander verwendet werden sollen. Nach Mauch wird Gummigutt schon von 5 Teilen 60prozentiger Chloralhydratlösung aufgenommen. Die Lösung reagiert, im Gegensatz zu der wäßrigen Lösung, sauer.

Chemische Zusammensetzung. Abgesehen von den mehr oder weniger starken Verunreinigungen besteht Gummigutt aus etwa:

5% Wasser
15—25% Gummi
80—70% Harz.

Das mit Alkohol extrahierte Harz schmilzt bei etwa 90—95° und stellt eine in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Benzinen, lösliche gelbe Masse dar. Auch in Alkalien ist es löslich.

Büchner[354]) glaubte in dem Harz eine einheitliche Säure zu sehen, ebenfalls Johnston, der ihr den Namen Kambodjasäure (auch Kambogiasäure geschrieben) verlieh. Dieser Säure sollte die Formel $C_{20}H_{24}O_4$ zukommen.

Bei der Kalischmelze zerfällt diese Substanz nach Hlasiwetz und Barth[355]) in Essigsäure, Buttersäure, Brenztraubensäure, Phlorogluzin und Isuvitinsäure [C_6H_4 (COOH) (CH_2.COOH) 1,2]. Bei Behandlung mit konzentrierter Lauge bei 160—180° erhielt Tassinari[356]) Limonen, einen Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, Isuvitinsäure, Xyletinsäure, $C_8H_{10}O_3$, Benzaldehyd, $C_{10}H_{16}O$, Isuvitinsäure, Xyletinsäure $C_9H_{10}O_3$. Benzolkohlewasserstoffe, Essigsäure, Aethylalkohol und eine indifferente kristallisierende Substanz, $C_{10}H_{20}O_2$.

Tschirch und Lewinthal[357]) glaubten drei verschiedene Säuren feststellen zu können. Sie behandelten das Harz so, daß sie zunächst durch Lösen in Alkohol und Eingießen der Lösung in etwas angesäuertes Wasser ein sogenanntes Reinharz darstellten. Dieses wurde dann in Kalilauge gelöst und durch (monatelanges) Behandeln mit Wasserdampf verseift, wobei sich ein Niederschlag bildete, der sich als Alkalisalz kennzeichnete.

[354]) Büchner, Lieb. Ann. 1843, 71.
[355]) Hlasiwetz und Barth, Lieb. Ann. 1866, 68.
[356]) Tassinari, Gaz. chim. ital. XXVI, II. 248 Ber. 1896 1113.
[357]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, I, 838.

Die erhaltenen Harzsäuren wurden in üblicher We in alkoholischer Lösung durch alkoholische Bleiazetatlöst gefällt. Der dabei ausfallende Anteil enthielt eine Säure, als α-Garzinolsäure bezeichnet wurde; Schmelzpu: 129°. Die Elementaranalyse deutete auf eine Zusamm setzung $C_{23}H_{28}O_6$. Die Säure war in allen Lösungsmitt außer Petroläther löslich und löste sich auch in Alk laugen mit gelber Farbe.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filt vom garzinolsauren Blei entstand ein Niederschlag, w rend der größte Teil der organischen Substanz in Lösı blieb. Dieser lösliche Teil, der vier Fünftel des Reinhar ausmachte, wurde als β-Garzinolsäure bezeichnet, den Schmelzpunkt 129—132° und die Formel $C_{25}H_{32}O_6$ ha Durch Zinn und Salzsäure ließ sie sich zu einer bei 150 152° schmelzenden Substanz reduzieren, die in alkoholisc Lösung eine starke grünliche „Opalescenz" zeigt.

Aus dem Niederschlag wurde die dritte als γ-G. zinolsäure bezeichnete Verbindung gewonnen, die s im Gegensatz zu den beiden anderen, in Alkalilösungen roter Farbe löste. Ihr Schmelzpunkt ist 103—104°, die I mel wird zu $C_{23}H_{28}O_5$ angegeben.

Ob sich diese Befunde aufrecht erhalten lassen, ersche dem Verf. sehr fraglich. Wenigstens bei der α- und β-Ga nolsäure liegt die Vermutung sehr nahe, daß es sich ein und dieselbe Substanz handelt. Die verschied Löslichkeit der Bleisalze besagt noch nichts. Die I lichkeitsverhältnisse und der Schmelzpunkt sind so ül einstimmend, daß man der Differenz von 1% Kohlens bei so unreinen Substanzen vielleicht kein allzugroßes wicht beizulegen braucht. Ob bei der lange andauern Verseifung nicht tiefgreifende Veränderungen zustande kommen sind, erscheint auch recht zweifelhaft.

Kennzahlen und Untersuchung. Die älte Bestimmungen von Williams, Kreml, Beckurts Brüche wurden an alkoholischen Extrakten des Gun gutts ausgeführt und ergaben: S.Z. rund 70—90. V.Z. bis 155, D.Z. 43—61.

Wertvoller sind die Untersuchungen von K. Die rich, die an der Gesamtdroge gemacht wurden. Die rich wandte folgende Methode an:

Säurezahl (direkt):

1 g der fein zerriebenen Droge werden mit 100 g Alkoho Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt, dann nach Zusatz von Wasser bis zur möglichst vollständigen Lösung stehen gelassen. völligem Erkalten titriert man mit alkoholischer n/2-Kalilauge, bi einfallender Tropfen nicht mehr rot gefärbt erscheint, sondern ganze Flüssigkeit rot ist.

Harzzahl, Gesamtverseifungszahl, Gummizahl:

Zweimal 1 g fein zerriebenes Gutti wird mit je 25 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge übergossen und in einer Glasstöpselflasche 24 Stunden verschlossen stehen gelassen. Die eine Probe titriert man dann nach Zusatz von Wasser, Harzzahl (H. Z.) = verbrauchte Anzahl ccm Lauge mal 28,05.

Die zweite Probe versetzt man mit 25 ccm wäßriger n/2-Kalilauge und titriert nach 24-stündigem Stehen zurück.

Die insgesamt verbrauchten Anzahl ccm KOH, mit 28,05 multipliziert ergeben die Gesamtverseifungszahl (G.V.Z.), die Differenz zwischen G.V.Z. und HZ. ist die Gummizahl (G.Z.).

K. Dieterichs Werte lagen innerhalb folgender Grenzen:

S.Z.d.	rund	71— 86
H.Z.	„	105—116
G.V.Z.	„	122—139
G.Z.	„	14— 22

Kolophonium wird man am besten durch Extraktion des Petrolätherextraktes feststellen können. Einmal ist Gummigutt überhaupt nur wenig in Petroläther löslich und dann übersteigt die Säurezahl des Petrolätherextraktes bei Vorliegen von Kolophonium stets 100, während sie sonst weit unter dieser Zahl zurückbleibt.

Bei größeren Verschnitten mit fremden Harzen kann der Harzgehalt auch zu hoch werden und die Grenzen, die etwa zwischen 70 und 80% liegen, weit übersteigen. Dies ist wohl auch dadurch wieder ausgeglichen worden, daß man nichtharzige Beimengungen zugefügt hat, um den Harz- (bezw. Extraktgehalt) wieder auf normales Maß zurückzuführen.

Nach Eberhardt[358]) wird auch Stärke als Verfälschung benutzt. Er stellt dies auf folgende Weise fest:

1 g der gepulverten Droge werden in 5 ccm Kalilauge gelöst. Man gibt 45 ccm Wasser zu der Lösung und säuert dann mit Salzsäure an. Das durch Watte filtrierte Filtrat wird mit 1—2 Tropfen Jodlösung versetzt. Die gepulverte Handelsdroge gibt dann eine gelbe, später blau werdende Färbung. Bei Gegenwart von 1% Stärke entsteht sofort ein mattes, beim Stehen stärker werdendes Blau. 2% Stärke gibt sofort ein dunkles Blau und nach einigen Stunden einen Niederschlag. 5% und mehr Stärke geben sofort eine blaue Fällung. Ein Gehalt an 5% Kurkuma gibt deutliche Stärkereaktion.

Das D.A.B. VI stellt folgende Anforderungen:

Gummigutt besteht aus 3 bis 7 cm dicken walzenförmigen Stükken, seltener aus zusammengeflossenen unregelmäßigen Klumpen von rotgelber Farbe, die leicht in dunkelzitronengelbe flachmuschelige, undurchsichtige Splitter zerbrechen. Gummigutt ist geruchlos und anfangs geschmacklos, dann schmeckt es süßlich und brennend.

Beim Verreiben von 1 g Gummigutt mit 2 ccm Wasser entsteht eine gelbe Emulsion, die sich nach dem Verdünnen mit 15 ccm Wasser

[358]) Eberhardt, Apoth. Ztg. 1896, 687.

nach Zusatz von 1 g Ammoniakflüssigkeit klärt und eine feurigrote, dann braune Farbe annimmt. Uebersättigt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheiden sich unter Entfärbung der Flüssigkeit gelbe Flocken ab.

1 Tropfen der Emulsion darf bei mikroskopischer Betrachtung nach Zusatz von 1 Tropfen Jodlösung nur vereinzelte Stärkekörnchen erkennen lassen.

1 g Gummigutt darf nach dem Verbrennen höchstens 0,01 g Rückstand hinterlassen.

Verwendung. Die Verwendung ist heute minimal. Früher war Gummigutt ein beliebtes Harz zur Bereitung gelber Spirituslacke, doch haben ihn die Teerfarbstoffe hier vollkommen verdrängt. In der Human-Medizin wird es heute auch wohl nur selten gebraucht. Das Gummigutt wurde als starkes Abführmittel verwendet. Die Maximaldose pro Gabe ist 0,3 g, die maximale Tagesgabe 1 g. Größere Gaben können den Tod herbeiführen. In der Veterinärmedizin findet das Harz heute noch Verwendung.

2. Takamahak.

Takamahakharz, dem keine technische Bedeutung zuzusprechen ist, wird auch als „echtes Takamahak" oder „Bourbon-Takamahak" bezeichnet, zum Unterschiede vom Takamahak-Elemi. Letzteres stammt von einer Izika-Art (Burserazeе) ab, während das echte Takamahak von einer Guttifere, der Calophyllum Tacamahaca abstammen soll. Jedoch ist die Herkunft nicht sicher. Takamahak wird auch als westindisches Anime bezeichnet, ist aber nicht mit dem Animeharz identisch.

K. Dieterich[369]) zählt folgende Sorten auf:

1) Ostindisches Takamahak (Tacamahac alba oder orientalis) von Calophyllum inophyllum, ein gelbliches bis graubraunes, halbdurchsichtiges, fettglänzendes, weiches, klebriges Harz von lavendelartigem Geruch und bitterem Geschmack.

2) Bourbon-Takamahak oder Marienbalsam, weiches, dunkel blaugrünes klebendes, etwas nach Foenum graecum riechendes Harz, das sich in Alkohol nur teilweise löst. Es soll mit Karannaharz identisch sein, was aber bestritten wird.

3) Amerikanisches Takamahak oder Tacamahac occidentalis, festes Harz in kleineren und größeren Stücken, leicht zerbrechlich, etwas durchscheinend, braun. Der Bruch ist flach und glänzend.

[369]) K. Dieterich, Analyse der Balsame und Harze.

Ein dem Takamahak ähnliches Harz soll nach K. Dieterich von Calophyllum Calaba stammen und unter dem Namen „Resina Ocuje" bekannt sein.

Eine Probe eines echten Takamahak, dessen Stammpflanze und Herkunft aber nicht sicher zu ermitteln war, wurde ausführlicher von Tschirch und Saal[360]) untersucht. Das Harz stellte haselnußgroße gelbliche bis bräunliche Stücke dar, die klar und durchsichtig waren. Beim Kauen erweichte das Harz.

Das durch Extraktion mit Aether dargestellte Reinharz vom Schmelzpunkt 85—87° war außer in Aether noch in Alkohol, Methylalkohol, Azeton und Schwefelkohlenstoff löslich. Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer Die Säurezahl war 8,4, die Verseifungszahl 36,4.

Mit Ammoniumkarbonat wurde aus der ätherischen Lösung eine optisch inaktive Säure („Takamahinsäure") in einer Menge von 0,5% des Harzes extrahiert. Die nicht kristallisierende Säure schmolz bei 95°. Als Formel wird $C_{84}H_{72}O_2$ (?) angegeben. In Sodalösung ging in etwa gleicher Menge eine bei 104—106° schmelzende Säure (Takamaholsäure) über. Auch diese Säure kristallisierte nicht. Die Formel soll $C_{15}H_{26}O_2$ sein.

Der indifferente Teil des Harzes wurde durch Alkohol in ein alkohollösliches α-Resen und ein unlösliches β-Resen zerlegt. Die Menge des ersteren betrug ca. 50%, die des zweiten ca. 30% des Reinharzes.

Im Rohharz wurden noch etwa 3% eines Kalzium enthaltenden Gummis gefunden, dessen Lösung mit Bleiessig, aber nicht mit Bleiazetat Fällungen ergab. Nach Inversion mit Salzsäure reduzierte die Gummilösung Fehlingsche Lösung. Ferner wurden noch 1% Bitterstoff und etwa 10% Verunreinigungen festgestellt. Endlich waren noch 3% ätherisches Oel zugegen, dessen Hauptmenge bei 170—175° destillierte, während der Rest bis 210° überging.

Es sei bemerkt, daß K. Dieterich andere Säurezahlen und Verseifungszahlen fand: S.Z. = etwa 20—40, V.Z. = etwa 55—125. Dieterich bemerkt, daß alle Harze sehr unrein, einige auch wohl Kunstprodukte waren.

l) Dipterocarpaceae.

Dammar.

Die Dammarharze stammen von Bäumen ab, die zu den Dipterokarpazeen gehören. Besonders wird das sumatranische Dammarharz von einer Shorea-Art gelie-

[360]) Tschirch und Saal, Arch. Pharm. 1904, 395.

fert. Man war lange über den Ursprung des Dammar in einem Irrtum befangen, da man es der Dammara Agathis Lamb. oder Agathis Dammara Rich. zuschreiben wollte.

Vornehmlich durch Wiesner[361]) wurde der Irrtum aufgedeckt. Wiesner stellt zunächst fest, daß die Harze der Dammara-Arten keine Aehnlichkeit mit dem Dammarharz haben, sondern vielmehr dem Kaurikopal ähneln. Dieser löst sich, wie alle Nadelbaumharze, in 80prozentiger Chloralhydratlösung auf, während Dammarharz darin nur quillt, ohne in Lösung zu gehen[362]). Dammarharz hat ferner eine nur geringe Säure- und Verseifungszahl, während Kaurikopale bedeutend höhere Zahlen aufweisen.

Durch Identifizierung authentischen botanischen Materials wurde dann von Wiesner der letzte Zweifel an der Irrtümlichkeit der früheren Ansicht beseitigt.

Die Gewinnung geschieht, wie üblich, durch Verletzen der Bäume, aus deren Stämmen und Zweigen das Harz als physiologisches Exkret schon freiwillig austritt, so daß das Anschneiden nur eine Vermehrung des Harzflußes bewirkt. Die Einschnitte werden bis tief in das Holz gemacht. Das nach dem Austritt rasch erstarrende Harz bildet kugelige bis knollige oder stalaktitische Aggregate, die abgesammelt werden (s. a. Handelssorten).

Aeußere Eigenschaften. Gute Dammarsorten sind klar und durchsichtig, fast farblos oder gelblich. Minderwertigere Sorten sind dunkler, bräunlich gefärbt und oft wolkenartig getrübt und nur durchscheinend. Das Harz zeigt eine weiße, mehlartig bestäubte Oberfläche, selten eine dünne, schmutzigweiße Verwitterungskruste. Der weißliche Staub ist kein Verwitterungsprodukt, sondern durch gegenseitiges Abreiben der Stücke hervorgerufen.

Bei Handwärme wird Dammar etwas klebrig, beim Kauen zerfällt er und haftet dann leicht an den Zähnen. Das Harz ist fast geruchlos, beim Erhitzen und schon beim Reiben tritt aber ein ziemlich starker aromatischer Geruch auf.

Der Bruch ist muschelig, glasglänzend. Die Härte ist geringer als die des Gipses. Das spezifische Gewicht wird zu 1,04—1,12 angegeben.

Nach Schrötter[363]) erweicht das Harz bei 75°, bei etwa 100° wird es dickflüssig, bei 150° dünnflüssig und klar. Beim malayischen Dammar von Balanokarpusarten wird der Erweichungspunkt zu 70—80°, der Schmelzpunkt zu 80—95° angegeben. Bei einem aus Papua stammenden Dam-

361) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, 3. Aufl., I. 316.
362) Mauch, Dissertation, Straßburg 1898.
363) Schrötter, Pogg. Ann. 59, 72.

mar von einer Vateria-Art war der Erweichungspunkt 115 bis 120°, der Schmelzpunkt 160—170° (s. a. Handelssorten). Verfasser kann die Schrötterschen Angaben als im Durchschnitt zutreffend bestätigen.

Löslichkeit. Dammar ist in Benzol und seinen Homologen, in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol und Amylazetat völlig, in Essigäther, Alkohol, Aether, Azeton sowie in Benzin häufig nur teilweise löslich.

Sumatra-Dammar löst sich fast in allen Lösungsmitteln weniger gut als die übrigen Sorten.

Chemische Zusammensetzung. Die Zusammensetzung ist noch recht wenig geklärt. Tschirch und Glimmann[364]) fanden durch Extraktion einer ätherischen Dammarlösung mit Kalilauge eine Säure, die durch Fällung aus alkoholischer Lösung mit alkoholischer Bleiazetatlösung von einer Begleitsubstanz befreit und durch Zersetzen der Lösung mit Schwefelwasserstoff gereinigt wurde. Sie kristallisierte in Sphäriten. Die „Dammarolsäure" benannte Säure gab ein Monoazetyl- und Monobenzoylprodukt. Die Formel wird zu $C_{55}H_{77}O_5(OH)COOH$ oder $C_{54}H_{77}O_3(OH)(COOH)_2$ angegeben. Ein Schmelzpunkt wird nicht mitgeteilt. Die Säure machte 23% des untersuchten Harzes aus.

Den Hauptbestandteil bilden Resene, von denen das eine in Alkohol löslich, das andere unlöslich ist. Die Tschirchschen Formeln: $C_{11}H_{17}O$, bezw. $C_{31}H_{52}O$ werden wohl kaum richtig sein. Die erste ist ja wegen der ungeraden Zahl der H-Atome unmöglich; es ist dies eines der kaum begreiflichen Uebersehen, die sich in dem sonst so großartigen Werke Tschirchs finden. Das lösliche α-Resen machte ca. 40%, das unlösliche β-Resen 22,5% aus. Das letztere schmolz bei 200° und konnte nur durch Chloroform in Lösung gebracht werden. Von Zinke und Unterkreuter[365]) konnte es in einen ätherlöslichen und einen ätherunlöslichen Bestandteil zerlegt werden. Der lösliche Teil hatte die Formel $C_{30}H_{48}$ und erwies sich als isomer mit den aus den Amyrinen hergestellten α- und β-Amyrilenen.

Kennzahlen und Untersuchung.

S.Z. etwa 20—55, meistens über 35,
V.Z. ca. 30—60, meistens über 40.

Nach W. B. Parker[366]) soll die Säurezahl zwischen 20 und 60, die Verseifungszahl zwischen 20 und 70, und die Jodzahl (Hübl) zwischen 60 und 140 liegen.

---

[364]) Tschirch und Glimmann, Arch. Pharm. 1896, 585.
[365]) Zinke und Unterkreuter, Monatsh. f. Ch. 1918, 865; Pharm. Monatshefte 1905, 105.
[366]) W. B. Parker, J. of Oil and Col. Chem. Ass. 1924.

Die relativ niedrigen Säurezahlen lassen eine Verfälschung mit fremden Harzen, wie sie wohl relativ selten vorkommt, leicht erkennen, da die in Betracht kommenden Harze, hauptsächlich Kolophonium und Kopal die Säurezahl erhöhen würden.

Die Storch-Morawski-Reaktion auf Kolophonium ist nicht sicher, da Dammar eine ziemlich starke rote Färbung ergibt, die auch bisweilen etwas purpurfarben und schwer von der eigentlichen Kolophoniumreaktion zu unterscheiden ist. Der sicherste Nachweis für Kolophonium ist der folgende:

Das Harz wird mit Petroläther extrahiert und der Petrolätherextrakt mit wenig Ammoniak geschüttelt. Bei Anwesenheit einigermaßen beträchtlicher Kolophoniummengen (etwa 10%) scheidet sich das gelatinöse Ammoniumabietinat aus. Dieses saugt man ab und zersetzt es mit Salzsäure. Die in Freiheit gesetzte Abietinsäure äthert man aus, den Aether verdampft man. Die zurückbleibende Abietinsäure wird aus wenig Azeton umkristallisiert und durch Bestimmung der Säurezahl (180—185°) und des Schmelzpunkts (ca. 165°) identifiziert.

Auch die Prüfung auf Kolophonium von Hirschsohn[367]) kann bei der Untersuchung mit herangezogen werden, wenn sie auch an Sicherheit der vorstehend beschriebenen nachsteht:

2 g der fein gepulverten Dammarprobe werden mit 20 ccm Ammoniak (Dichte 0,96) kräftig geschüttelt. Nach ¼- bis ½stündigem Stehen filtriert man durch ein doppeltes Filter. Die klare oder höchstens schwach opalisierende Lösung wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Bei Gegenwart von Kolophonium scheiden sich dann Flocken ab. Empfindlichkeit ca. 5%.

Bei größeren Gehalten läßt sich nach Versuchen des Verfassers nach Art der Hirschsohnschen Methode eine Schätzung der Größenordnung des Kolophoniumgehaltes ausführen, wenn man die Ausschüttelung statt mit wässrigem Ammoniak mit einer Mischung von etwa 20 Teilen Alkohol (96prozentig) mit 80 Teilen 5prozentigem Ammoniak vornimmt, und zwar so oft bis beim Ansäuern keine Flocken mehr ausfallen, sondern nur noch eine opalisierende Trübung entsteht. Die Flocken filtriert man ab und trocknet im Vakuum.

Die Trübung einer Lösung von Dammar in Chloroform durch Zusatz von 96prozentigem Alkohol soll auf Gegenwart von Kaurikopal deuten.

Zur Bewertung des Dammars ist eine Bestimmung des in Benzol Unlöslichen zu empfehlen:

5 g Dammar werden mit 50 ccm Benzol übergossen und eventuell durch schwaches Erwärmen gelöst. Nach Auflösen der Harzteilchen filtriert man durch ein gewogenes Filter, wäscht mehrmals mit Benzol nach, trocknet bei 80—90° oder im Vakuum und wägt.

---

[367]) Hirschsohn, Arch. Pharm. 211, 54.

Dammar E enthält etwa zwischen 5 und 10%, gelegentlich auch weniger als 5% Unlösliches. Dammar A, B und C löst sich vollständig oder weist nur einige Zehntel Prozente an Unlöslichem auf.

Nach W. B. Parker (a. a. O.) ist auch der Wassergehalt zu bestimmen, der etwa 0,3—1,2% beträgt, ebenso die Aschenmenge, die 0,25% nicht übersteigen soll.

Das D.A.B. VI verlangt leichte und vollkommene Löslichkeit in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und teilweise Löslichkeit in Aether und Weingeist. Die Prüfung auf Kolophonium wird folgendermaßen vorgenommen:

Stehenlassen von 1 g fein gepulvertem Dammar mit 10 ccm Ammoniak eine halbe Stunde lang unter Umschütteln, Filtrieren und Uebersättigen des klaren oder schwach opalisierenden Filtrats mit Essigsäure. Es darf keine Trübung auftreten.

Zur Ergänzung der bisherigen Angaben mögen hier noch die Daten mitgeteilt werden, die Coffignier[368]) an einigen Dammarsorten verschiedener Provenienz feststellte. Er untersuchte:

1. Padangdammar aus Sumatra, ziemlich regelmäßige gelblichweiße sehr saubere Stücke, die ein weißes Pulver lieferten.
2. Borneodammar, kleine, gelbe, durchscheinende oder opake, sehr unsaubere Stücke, die ein rötlich graues Pulver lieferten.
3. Singapordammar, weiße bis gelbliche saubere Stücke, die ein weißes Pulver lieferten.
4. Pontianakdammar aus Borneo, ähnlich dem Singapordammar, war aber noch heller.
5. Sumatradammar, gelbliche, ausgehöhlte und matte, bezw. rötliche, schwarze und braune harte und glänzende Stücke, die ein unsauberes hellbraunes Pulver lieferten.
6. Batjandammar, ziemlich große, weißliche, gelbliche und rötliche ziemlich saubere Stücke, die ein rötliches Pulver lieferten.

Coffignier bestimmte die Dichte, die Erweichungstemperatur, den Schmelzpunkt, die Säure- und Verseifungszahl, sowie die Löslichkeit. Die Resultate sind auf ganze Zahlen abgerundet in folgender Tabelle wiedergegeben:

	1	2	3	4	5	6
Dichte (18°) . .	1,036	1,048	1,057	1,025	1,004	1,032
Erweicht bei . .	55°	70°	55°	65°	115°	60°
Schmelzpunkt . .	95°	120°	95°	110°	190°	105°
Säurezahl . . .	31	35	30	20	60	18
Verseifungszahl .	34	64	39	31	64	20

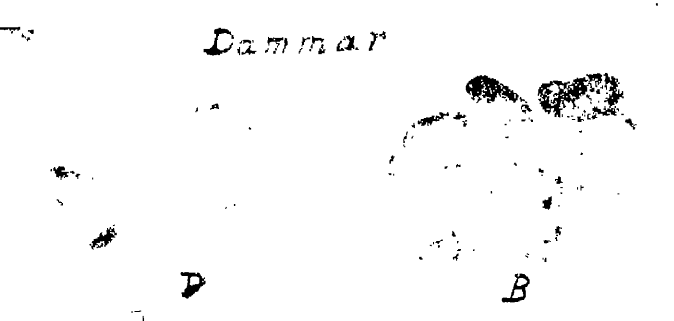
[368]) Coffignier, nach Centr.-Bl. 1924, I, 1279, 1280.

Unlösliches in:

Alkohol . . .	20%	24%	19%	22%	46%	33%
Methylalkohol .	53%	32%	25%	29%	52%	40%
Amylalkohol . .	8%	12%	6%	4%	34%	11%
Aether	4%	10%	1%	4%	37%	3%
Chloroform . .	löslich	7%	löslich	löslich	13%	4%
Benzol	„	8%	„	„	18%	3%
Azeton	15%	20%	14%	16%	45%	21%
Terpentinöl . .	löslich	5%	löslich	löslich	13%	3%
Benzaldehyd . .	„	8%	„	„	25%	löslich
Anilin	„	16%	„	„	33%	„
Amylazetat . .	6%	10%	4%	5%	30%	7%
Tetrachlorkohlenstoff	löslich	8%	2%	löslich	31%	11%

H a n d e l s s o r t e n. Man unterscheidet Dammarsorten nach der Herkunft und nach der Größe der Stücke. Von Herkunftsnamen sind vor allem B a t a v i a -, P a d a n g -, I n d r a g i r i - und S u m a t r a - Dammar zu nennen.

Der Größe nach kennzeichnet man die Stücke durch Zahlen oder Buchstaben, wobei die größten Stücke die kleinste Zahl, bzw. die ersten Buchstaben des Alphabetes erhalten. Die Größe der Marken ist aber nicht festgelegt. Um aber einen Anhalt zu geben, sei die beifolgende Photographie im natürlichen Maßstabe beigefügt.



Wie mir von privater Seite mitgeteilt wird, wird die Sortierung von den Frauen, die diese im Gewinnungslande vornehmen, in viel mehr Größen (über 30) vorgenommen, als sie handelsüblich sind. Die eigentlichen Sorten werden dann durch geeignete Mischung der betreffenden Erstsortierung zusammengestellt. Gewöhnlich wird die ganze Produktion eines sogenannten Pickers (Unternehmer der Sammlungsarbeit und Aufkäufer) für sich sortiert. Die Sorte IV oder D wird auch durch Mischung aus den betreffenden Sorten mehrerer Picker gewonnen. Die Sorte V oder E, die sehr beliebt ist, wird auch durch Mahlen großstückigeren Dammars in groben Mühlen künstlich erzeugt.

Die Reinigung von den dünnen Verwitterungsschichten wird bei den größeren Stücken durch Schaben mit der Hand vorgenommen. Bei den Sorten D und E wird die Reinigung in der Weise ausgeführt, daß diese in Körben oder Fässern in Wasser gelegt und darin bewegt werden.

Sogenannte Assortimente sind Sammellieferungen verschiedener Sorten, gewöhnlich in den Mengenverhältnissen, wie sie bei der Sortierung entstehen. Bei Lieferung nach Amerika werden die Sorten einfach aufeinander gelegt, so daß sie sich beim Transport vermischen und nach Ankunft aufs Neue sortiert werden müssen.

Außer den oben genannten Sorten ist noch Dammar Penak von malayischen Balanocarpus-Arten zu nennen, der den üblichen Dammarsorten ähnelt. Der Erweichungspunkt wird zu 70—80°, der Schmelzpunkt zu 80—95° angegeben[369]). Wassergehalt 0,6—1,2%, Verunreinigungen 0,1 bis 2,8%; S.Z. 34—38; V.Z. 38—48.

Ferner wird nach der Farbe weißer, gelber, brauner, roter und schwarzer Dammar unterschieden. Nach Parker (a. a. O.) wird verlangt, daß bei dem letzten die Verpackung so sein soll, daß eine Verwechslung mit den anderen Sorten ausgeschlossen ist.

Die braunen, roten und schwarzen Dammarsorten ähneln den Kopalen, bisweilen auch dem Kolophonium, sind aber echte Dammarsorten. Allerdings sind sie minderwertig und geben z. B. in der Lackfabrikation im Gegensatz zu den anderen Sorten matter trocknende Lacke.

Vom Schwarzdammar gibt L. Moudgills[370]) als Stammpflanze Canarium strictum Roxb. an (Südindien). Das Harz wird nach ihm durch Anzünden von Feuer am Baum zum „Ausschwitzen" gebracht. Es stellt dunkle längliche Stücke dar, die in Benzol und Terpentinöl

369) Bull. Imp. Inst. London 22, 28; s. a. E. Cuhitt. Chem. Trad. J. 1924, 329.
370) L. Moudgills, J. Soc. Chem. Ind. 1925, 169.

völlig, in Alkohol und Azeton teilweise löslich sind. Die Säurezahl ist 28—30. Der Beginn des Schmelzens wird zu 110° angegeben. Bei vierstündigem Erhitzen auf 150° schmilzt der Schwarzdammar schaumfrei. Er wird in Indien zur Lackbereitung benutzt.

Der Dammar aus Papua stammt von einer Vateria-Art; er erweicht bei 115—120° und schmilzt bei 160 bis 170°. S.Z. = 21—23, V.Z. 32—40[871]).

Verwendung. In der Lackfabrikation wird Dammar zur Herstellung von Oellacken benutzt, die als Bindemittel zur Erzeugung hochglänzender Emaillefarben Verwendung finden. Helle Lacke, die die Naturfarbe des Holzes nicht oder kaum verändern, sogenannte Ahornlacke, werden meistens mit Dammar bereitet. Lösungen von Dammar in flüchtigen Lösungsmitteln dienen als Etikettenlacke, zum Ueberziehen von Plakaten und als Retuschierlacke in der Photographie. In Verbindung mit Nitrozelluloselösungen werden neuerdings auch mittels Dammar flüchtige Lacke zur Autolackierung hergestellt. Dammar soll auch zur Verfälschung von Benzoe dienen, wie mir von vertrauenswürdiger Seite mitgeteilt wird, die die Verhältnisse im Ursprungsland gut kennt.

Dammarartige Harze von anderen Dipterokarpazeen werden von P. Nicolardot und Ch. Coffignier beschrieben[872]):

Harz von	d	Schmp.	S.Z.	V.Z.	D.Z.	Farbe
Hopea ricopei[873])	1,088 (20°)	102°	18	34	16	milchweiß, hellgelb bis dunkelbraun
Hopea odorata	0,990 (15°)	110°	38	53	15	farblos
Hopea dealbata	1,061 (15°)	142°	51	82	31	gelb b. braun matt
Aucumea Klaineana	0,996	77°	28	77	49	—

m) Cistaceae.

Resina Ladanum oder Labdanum ist früher offizinell gewesen und dürfte sich auch heute noch in einigen Apotheken finden. Es ist das freiwillig ausschwitzende Harz von Zistazeen (Cistus creticus L., Cistus cyprius L., Cistus ladaniferus L.). Es wird von zyprischen Mönchen gesammelt, indem lange dünne Riemen über die Pflanze gestrichen werden, an denen das klebrige Harz

[871]) Bull. Imp. Inst. London 22, 26.
[872]) Nicolardot und Coffignier, Bull. Soc. chim. France C 1909 579.
[873]) Von den Autoren als „Kopal aus Kambodja" beschrieben. Der Name Kopal dürfte wohl unangebracht sein, da das Harz nach botanischer Herkunft und Kennzahlen durchaus zu den Dammarharzen zu rechnen ist.

hängen bleibt. Das Harz wird dann abgeschabt, geknetet und in spiralige Rollen gedreht. Früher gewann man das Harz, indem man Schafherden durch Cistusbestände hindurchtrieb, wobei das Harz an der Wolle hängen blieb.

Ladanum stellt dunkelbraune bis schwarze, zähe Massen dar, deren frischer Bruch anfangs grau ist, aber bald nachdunkelt. Der Geruch ist angenehm, ambraartig, der Geschmack brennend balsamisch. In Wasser fast unlöslich, löst es sich fast völlig in Alkohol.

Für die Säurezahl wird etwa 90—110, für die Verseifungszahl etwa 200—210 angegeben.

Literatur: Berg, Pharmaz. Warenkunde, S. 568; Husemann, Pflanzenstoffe S. 1121; Thiselton-Dyer, Pharm. Journ. and Transact. 1884, 301.

n) Umbelliferae.

1. Ammoniakum.

Das eigentliche (persische) Gummiharz Ammoniakum stellt den Milchsaft der Umbellifere Dorema ammoniacum dar. Das afrikanische Ammoniakum stammt dagegen von Ferula tingitana.

Der Milchsaft tritt freiwillig aus Stengeln und Blattstielen aus, wahrscheinlich infolge von Insektenstichen. Bald nach dem Austritt erstarrt der Milchsaft und wird abgelesen.

Aeußere Eigenschaften. Ammoniakum stellt erbsen- bis walnußgroße Stücke dar, meistens Körner vom Durchmesser 0,5—1,5 cm, die gewöhnlich zusammengebakken sind. In der Kälte ist das Harz ziemlich spröde, doch erweicht es schon bei Handwärme und wird dann klebrig. Die Farbe ist bräunlich bis braun. Frische Bruchstellen sind weißlich oder bläulich angehaucht. Geruch- und Geschmack sind unangenehm, der Geschmack ist scharf und bitter.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt Körnchen und Tröpfchen, die in eine homogene Grundmasse eingebettet sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 45—55°. Die Dichte wird zu 1,19—1,215 angegeben.

Chemische Zusammensetzung. Die wesentlichen Bestandteile des Ammoniakum sind Gummi und Harz. Die übrigen Bestandteile gehen aus der folgenden Tabelle hervor, die dem Werke von K. Dieterich[374]) entnommen ist. (Die Zahlen sind aber auf Zehntel Prozente abgerundet):

[374]) K. Dieterich, Analyse der Harze und Balsame, Verlag Springer.

Bestandteile	Plugge	Buchholz	Bracannot	Moss	Hirschsohn
Aetherisches Oel . . .	1,3	} 4,0	} 7,2	} 2,8	1,4— 6,7
Wasser	5,1				0,8— 3,3
Aschenbestandteile . .	2,0			2,3	2,0—16,9
Harz	65,5	72,0	70,0	68,6	47,1—69,2
Gummi	26,1	22,4	18,4	19,3	—
Bassorin	—	1,6	—	—	—
Leimartige Stoffe . .	—	—	4,4	5,4	—
Extraktivstoffe. . . .	—	—	—	1,6	—
Zucker etc.	—	—	—	—	1,6—4,6
Wasserlösliche Bestandteile	—	—	—	—	11,8—25,7
Rest	—	—	—	—	0,8—3,1

Der Gummi liefert bei der Inversion mit Säure Galaktose, Arabinose und Mannose und hat ähnliche Eigenschaften wie Gummi arabicum. Er enthält etwa 1% CaO.

Das eigentliche Harz besteht zum größten Teile aus einem Ester der Salizylsäure mit einem Harzalkohol, den Tschirch[375]) als Ammoresinotannol bezeichnet und dem er nach der Elementaranalyse und dem Resultat der Azetylierung und Benzoylierung die Formel $C_{18}H_{29}O_2.OH$ zuschreibt. Bei Behandlung mit Salpetersäure gab das Ammoresinotannol Trinitroresorzin. Bei der Kalischmelze des Ammoniakumharzes hatten Hlasiwetz und Barth[376]) Resorzin erhalten. Dieses erwies sich nach der Untersuchung von Tschirch als ein Abbauprodukt des Ammoresinotannols.

Das Resinotannol ist auch der Träger der dem Ammoniakum eigentümlichen Farbenreaktion: Mit Eisenchlorid oder mit unterbromigsaurem Natrium (3 Teile NaOH, 2 Teile Brom und 100 Teile Wasser) färbt sich das Resinotannol und das Ammoniakum selbst kirsch- bis violettrot[377]) (s .a. Untersuchung).

An Säuren fand Tschirch außer der Salizylsäure noch reichliche Mengen von mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren, unter denen er die Gegenwart von Buttersäure und Valeriansäure wahrscheinlich machen konnte. Tschirch läßt es offen, ob diese von vornherein vorhanden waren oder erst bei der Verseifung des Harzes als Nebenprodukt entstanden waren.

[375]) Tschirch, Harze und Harzbehälter (1906) I, 339 ff.
[376]) Hlasiwetz und Barth, Lieb. Ann. 1866, 68.
[377]) Goldschmidt (Ber. 1878, 850) hatte einen kristallisierenden Körper $C_9H_8O_5$, Schmelzpunkt 265°, isoliert, der sich mit Eisenchlorid schön rot färbte.

Das ätherische Oel, das nur in einer Menge von 0,3% vorhanden war, wies den Geruch der Droge auf, siedete zwischen 250—290°, war schwach rechtsdrehend und hatte die Dichte (d_{15}) 0,891[378]).

Zu etwas anderen Resultaten kam P. Casparis[379]). Aus dem Ammoniakum ließen sich mit verdünnter Natronlauge 58% herauslösen. Dieser Bestandteil wurde azetyliert und dabei ein Monoazetylprodukt erhalten, das in farblosen Prismen kristallisierte. Durch vorsichtige Verseifung wurde aus dem Azetylprodukt das „Ammoresinol" in farblosen sechseckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 110° zurückerhalten. Als Formel wird $C_{18}H_{24}O_3$ angegeben. Es ist eine phenolische Hydroxylgruppe von stark saurem Charakter vorhanden. Die Funktion der beiden anderen Sauerstoffatome ist unbekannt. Beim Umkristallisieren scheidet sich das Ammoresinol als klebrige Masse aus, wenn man nicht Benzol verwendet. Durch Luft, Licht und Wärme verharzt es. In Chlorkalklösung löst es sich mit orangeroter Farbe auf. Mit Ammoniak bildet sich eine kristallinische, durch Wasser leicht spaltbare Verbindung. Es liegt kein Salizylester vor, man kann es mit Lubanolazetat in Parallele setzen. Beide sind „Protoresine" im Sinne von Tschirch.

Kennzahlen und Untersuchung. Die Säurezahl betrug bei fünf von Beckurts und Brüche[380]) untersuchten Proben zwischen 69 und 80, die Verseifungszahl 97—114. Beide Zahlen sind an dem extrahierten Harz bestimmt.

K. Dieterich schlug folgende Bestimmungsmethoden vor:

Säurezahl, indirekt.

Etwa 1 g Ammoniakum wird nacheinander mit 50 g Wasser und 100 g Alkohol, je 1/4 Stunde lang, am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten ergänzt man das Gewicht auf 150 g, filtriert und gibt zu 75 g des Filtrates 10 ccm alkoholische n/2-Kalilauge. Nach genau 5 Minuten titriert man zurück.

Berechnung: Wurden s Gramm Substanz eingewogen und zum Zurücktitrieren a ccm n/2-Schwefelsäure verbraucht, bei einem entsprechenden Blindversuch b ccm, so ist:

$$\text{S Z. indirekt} = \frac{56{,}1\,(b-a)}{s}.$$

2. Harzzahl (H.Z.).

Ca. 1 g des fein zerkleinerten Harzes wird mit 50 ccm Petroläther und 25 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge übergossen (in einer Glasstöpselflasche von ca. 1 Liter Inhalt). Man läßt unter häufigem

[378]) Gildemeister und Hoffmann. Die ätherischen Oele 1899. 755.

[379]) P. Casparis, Schweiz. Apoth. Ztg. 1924 nach Zentr.-Bl. 1925, I, 987.

[380]) Beckurts und Brüche, Arch. Pharm. 1892.

Schütteln 24 Stunden stehen. Dann gibt man 500 ccm Wasser hinzu, ferner Phenolphtalein als Indikator und titriert mit n/2-Schwefelsäure zurück.

$$\text{H.Z.} = \frac{56{,}1\,(b-a)}{s}$$

a, b und s haben gleiche Bedeutung, wie bei der S.Z. ind.

3. Gesamtverseifungszahl (G.V.Z.).

Nan verfährt zunächst wie bei 2. Nach 24 Stunden titriert man jedoch nicht zurück, sondern gibt anstelle von 500 ccm Wasser 75 ccm Wasser und 25 ccm wäßrige n/2-Kalilauge hinzu und läßt unter häufigem Schütteln nochmals 24 Stunden stehen. Nunmehr titriert man zurück.

Berechnung: Hatte man s Gramm eingewogen, benötigten 25 ccm der alkoholischen Kalilauge b ccm n/2-Säure und 25 ccm der wäßrigen n/2-Lauge c ccm n/2-Säure und wurde zum Zurücktitrieren bei der Bestimmung c ccm n/2-Säure verbraucht, dann ist die

$$\text{G.V.Z.} = \frac{28.05\,(b + c - a)}{s}.$$

Die Gummizahl ist die Differenz zwischen G.V.Z. und H.Z.

Außerdem gibt Dieterich noch die Bestimmung des Alkaliverbrauchs des Wasserdampfdestillates an:

0,5 g werden mit wenig Wasser übergossen und mit Wasserdampf unter Erwärmen des Kolbens destilliert (um zu starke Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden). Man destilliert bis zu einem Volumen des Destillats = 500 ccm in eine mit 40 ccm n/2-Natronlauge beschickte Vorlage. Dann wird das Destillat mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert. Die Säurezahl der flüchtigen Anteile (S.Z.f.) definiert Dieterich als die Anzahl mg KOH, die das Destillat von 0,5 g Ammoniakum zu neutralisieren vermögen.

Nach diesen Methoden fand Dieterich:

	persisches	afrikanisches
	Ammoniakum	
S.Z.f. . . .	100—200	47—92
S.Z. indirekt .	90—105	—
H.Z.	99—155	104
G.Z.	7— 46	—
G.V.Z. . . .	145—162	105—108
Trockenverlust	2—12%	—
Asche . . .	nicht mehr als 10%	—

Als häufigste Verfälschung des Ammoniakum wird Galbanum und afrikanisches Ammoniakum angegeben. Soweit sich die Gegenwart dieser Harze nicht schon durch Erniedrigung der Kennzahlen des persischen Ammoniakum anzeigen, lassen sie sich durch die Umbelliferon-Reaktion (s. a. Galbanum) nachweisen, die, wie folgt, angestellt wird:

Ca. 5 g Harz werden mit ca. 15 ccm Salzsäure (Dichte = 1,19) eine Viertelstunde lang gekocht. Darauf filtriert man die verdünnte Lösung durch ein doppeltes Filter und übersättigt das blanke Filtrat vorsichtig mit Ammoniak. Im auffallenden Licht zeigt sich bei Gegenwart der Umbeliferon enthaltenden Harze eine starke blaue Fluoreszenz.

Prüfung nach dem D. A. B. VI:

Eine mit der dreifachen Menge Wasser bereitete Emulsion soll mit Natronlauge zuerst gelb, dann braun gefärbt werden.

Beim Kochen von 5 g Ammoniakum mit 15 ccm Salzsäure (2—3 Min.) darf keine Blau- oder Violettfärbung entstehen (Galbanum). Das Filtrat darf, vorsichtig mit Ammoniak übersättigt, keine blaue Fluoreszenz zeigen, die aber deutlich beim Verdünnen mit 100 ccm Wasser zu erkennen ist.

Stark mit Pflanzenresten verunreinigte Sorten sind zu verwerfen. Der bei der Extraktion mit heißem Alkohol verbleibende Rückstand soll nicht über 40% betragen, die Asche nicht mehr als 7,5%.

Anwendung. Ammoniakum war früher ein viel verwendetes Harz, das als Diuretikum, als auswurfbeförderndes Mittel und zu hautreizenden Pflastern oft angewendet wurde. Heute ist es, obwohl unter den offizinellen Harzen aufgeführt, aber in den meisten Apotheken nicht mehr zu finden. Dagegen findet es zu dem zuletzt genannten Zwecke in der Veterinärmedizin heute noch Anwendung.

Das von Dioskorides und Plinius als Ammoniakum bezeichnete Harz dürfte nach Wiesner kaum dem persischen Ammoniakum entsprechen, dagegen wurde die Droge von den persischen Aerzten im zehnten, wahrscheinlich auch schon im neunten Jahrhundert aufgefürt.

2. Asa foetida (Asant, Stinkasant).

Dieses Gummiharz stammt von einigen Ferulaarten, nach Wiesner hauptsächlich von Scorodosma foetidum Bunge (Ferula asa foetida L.). Auch Narthex Asa foetida und Ferula foetidissima, Ferula teterrima u. a. m. werden genannt. Diese in Persien und in Turkestan sehr häufigen Pflanzen sind bis zu 2 m hohe Stauden, die den Milchsaft in schizogenen Sekretbehältern namentlich in der Wurzel führen, wo die Behälter langgestreckte konzentrisch angeordnete Röhren bilden.

Die Gewinnung[381]) wird verschieden beschrieben und scheint in den verschiedenen Gebieten in besonderer Weise gehandhabt zu werden. Entweder wird die Wurzel, die den Boden überragt, angeschnitten, worauf der Milchsaft ständig

381) Nach Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs 1914, I, 242, nach Angaben von Cookes, Pharm. Journ. and Transact. V, 583. Bellew, „From the Indus to the Tigris" 1874. Aitchison, Pharm. Journ. and Transact. 1886, 1887.

innerhalb von einer bis zwei Wochen ausfließt und teils an der Pflanze, teils am Boden erstarrt. Oder der Stengel wird abgeschnitten und der austretende Milchsaft wird von der Schnittfläche abgesammelt. Auch werden außerdem noch Einschnitte in die Wurzel gemacht, nachdem sie zum Teil von Erde entblößt ist. Um allzurasches Austrocknen der Wurzel zu verhindern, umgibt man auch die Schnittstellen mit krautigen Pflanzenteilen, die man mit Steinen beschwert.

Aeußere Eigenschaften. Asant bildet entweder einzelne Körner (Asa foetida in granis) vom Durchmesser ca. 1—2 cm, die bräunlichgelb bis braun sind, innen aber meistens ziemlich rein erscheinen. Anfangs helle Körner werden im Laufe der Zeit dunkler. Bei mikroskopischer Betrachtung erscheinen die Körner homogen. Unter dem Mikroskop sieht man nach Wiesner (a.a.O.) eine homogene, von parallelen Rissen durchsetzte Grundmasse (das Gummi), die teilweise frei von Harz- und Oelteilchen ist, teilweise Harzkörner und Oeltröpfchen enthält. Wiesner empfiehlt, kleine platte Stücke, in Oel eingebettet, zu mikroskopieren. Nach Behandeln mit Alkohol bleibt nur die zerklüftete Grundmasse zurück.

Die andere, im Handel häufigere Sorte, Asa foetida in massis oder Asa foetida amygdaloides bildet größere Stücke, die in einer fast homogen erscheinenden Grundmasse Asantkörner (sogenannte Mandeln) eingebettet enthalten. Diese Sorte stellt die von der Erde aufgesammelte Hauptmenge des Harzes dar, während die erste von der Pflanze selbst abgelesen wird. Asa foetida in massis enthält daher stets reichlich Sand und Aschenbestandteile (s. u.), oft auch Gips, der zur „Beschwerung" zugeknetet wird. Die Farbe dieser Sorte ist gelbbraun bis braun. Die wachsartig erscheinenden Bruchstellen sind weiß, laufen aber rasch an und sind dann zuerst rötlich, später braun.

In Alkohol lösen sich etwa 90%, in Wasser etwa 20%. Nach Mauch wird Asant von der 10—15fachen Menge 60prozentiger Chloralhydratlösung völlig gelöst.

Chemische Zusammensetzung. Nach Tschirch und Polasek[382]) besteht der größere Teil (bei dem von ihnen untersuchten Harz 61%) aus dem Ester der Ferulasäure mit einem Asaresinotannol. Die zuerst von Hlasiwetz und Barth[383]) aus dem Asant isolierte Ferulasäure CH ⬡ CH : CH · COOH bildet rhombische Nadeln (Schmp. 168—169°). In geringen Mengen (etwa 1 bis 1,5%) ist auch freie Ferulasäure zugegen. Der im Ester gebundene Alkohol, der beim Ansäuern der Ver-

[382]) Tschirch und Polasek, Arch. Pharm. 1887, 125.
[383]) Hlasiwetz und Barth, Lieb. Ann. 1866, 64.

seifungsflüssigkeit des Esters amorph ausfällt und als Asaresinotannol bezeichnet wurde, soll die Formel $C_{24}H_{34}O_5$ haben. Das Asaresinotannol gab eine Monoazetyl- und Monobenzoylverbindung. Eine Methoxylgruppe wurde nicht gefunden. Konzentrierte Salpertersäure lieferte Pikrinsäure. Schmelzendes Kali griff wenig an. Im Gegensatz zu dem Ester ist das Asaresinotannol in Aether unlöslich.

Um die Ferulasäure zu gewinnen, muß man alkalisch verseifen. Bei der Säurehydrolyse wird an ihrer Stelle Umbelliferon erhalten, für dessen Entstehung Tschirch eine Theorie aufstellt, nach der das Umbelliferon durch Kondensations- und Spaltungsreaktionen aus Ferulasäure und Resorzin oder Guajakol entstehen soll. Resorzin wurde unter den Reaktionsprodukten der Säurehydrolyse gefunden. Die Frage ist aber noch nicht geklärt.

Außer dem eigentlichen Harz wurden im Asant von Tschirch noch sehr geringe Mengen Vanillin (unter 0,1%), etwa 25% Gummi und etwa 7% ätherisches Oel gefunden.

Das ätherische Oel des Asant wurde von Semmler[334]) und von Hlasiwetz[335]) genauer untersucht: Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene Oel war dunkelbraungelb, die Dichte (15°) = 0,759—0,990, die spezifische Drehung = — 9° 15'. Das Oel enthält 20—25% Schwefel. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck erleidet es Zersetzungen. Nach Semmler (a. a. O.) besteht es zu etwa 45% aus einem Disulfid $C_7H_{14}S_2$, zu etwa 20% aus einem anderen Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$. In geringerer Menge wurden noch zwei weitere Disulfide, $C_8H_{16}S_2$ und $C_{10}H_{18}S_2$, erhalten. In größerer Menge war auch ein schwefelfreier Körper ($C_{10}H_{16}O$) vorhanden. Diese Substanz kommt auch gelegentlich in anderen ätherischen Oelen in blauer oder grüner Modifikation vor. Bei der Destillation des ätherischen Asantöles unter gewöhnlichem Druck geht sie bei 300° als blaues Oel über.

Endlich wurden noch 6—10% eines Terpens, vermutlich Pinen, gefunden. Die organischen Sulfide verursachen den widerlichen Geruch des Asants.

Kennzahlen und Untersuchung. Die Kennzahlen schwanken sehr stark, besonders auch die von älteren Autoren am Extrakt bestimmten Zahlen. Diesen Zahlen sind entschieden die von K. Dieterich an der Gesamtdroge ermittelten Zahlen vorzuziehen. Dieterich fand:

S.Z. indirekt	65— 80
V.Z. h.	120—185
D.Z.	80—130

[334]) Semmler, Arch. Pharm. 1891, 1.
[335]) Hlasiwetz, Lieb. Ann. 1849, 23.

Die S.Z. indirekt bestimmte Dieterich folgendermaßen:

1 g Asant wird mit je 10 ccm alkoholischer und wäßriger n/2-Kalilauge übergossen und im verschlossenen Kolben 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann werden 500 ccm Wasser zugegeben und zurücktitriert.

Die Aschenmenge ist bei guten Produkten, namentlich bei Asa foetida in lacrimis nur gering, etwa 1—3%, bei der Sorte „in massis" oft sehr hoch. K. Dieterich gibt Aschengehalte von 1—10% an, das D.A. VI läßt sogar 15% zu.

Da beim Asant oft außerordentliche Sandmengen zu finden sind, die natürlich die Höhe der Kennzahlen beeinflussen, möchte ich vorschlagen, die Zahlen zwar an der Gesamtdroge zu bestimmen, aber auf einen Aschengehalt von 5% zu beziehen, wodurch sie mit den Dieterichschen Zahlen vergleichbar werden.

Untersuchung nach dem D.A.B. VI: Der Rückstand der Extraktion mit siedendem Alkohol soll nicht über 50% betragen. Mit 3 Teilen Wasser verrieben soll Asant eine weißliche Emulsion geben, die sich auf Zusatz von Ammoniak gelb färbt (Galbanum und auch andere fremde Gummiharze geben dabei eine bläuliche Färbung). Kocht man 0,5 g Asant 2—3 Minuten mit einigen ccm Salzsäure, so darf sich der Rückstand nicht blau oder violett färben. Das mit Ammoniak vorsichtig übersättigte Filtrat zeigt bei reichlichem Verdünnen mit Wasser blaue Fluoreszenz. Asche nicht über 15%.

Eine weitere empfehlenswerte Probe ist die Löslichkeits-Bestimmung in 60prozentiger Chloralhydratlösung. Nach Mauch ist Asant in der 10—15fachen Menge dieser Lösung bis auf die mineralischen Bestandteile völlig löslich. Durch Ermittlung des Unlöslichen und dessen Veraschung wird man daher unter Umständen die Gegenwart organischer Beimengungen feststellen können, wenn nämlich das Unlösliche viel Verbrennliches enthält.

Größere Mengen Kolophonium werden sich schon durch eine zu hohe Säurezahl bemerkbar machen. Sonst ist die Bestimmung des Petrolätherextraktes ein gutes Mittel zur Untersuchung auf Kolophonium, Terpentin und dergl. Hirschsohn fand nämlich, daß zwar gute Asante in massis mindestens 5% Petrolätherlösliches enthalten, Asant in granis sogar mindestens 7%, doch waren beim Trocknen des Extraktes bei 120° mindestens 3% bzw. 5% flüchtig. Eine Ware mit mehr als 2% Petrolätherlöslichem (bei 120° getrocknet) wird also verdächtig sein.

Man wird die Grenze vorsichtigerweise wohl etwas höher ansetzen müssen, da das statistische Material zu wenig umfangreich ist und z. B. indische Asa foetida höhere Gehalte als persische aufweist. Verfasser möchte vorschlagen, bei weniger als 5% keinen Schluß auf Verfälschung zu ziehen. Bei wenig höheren Gehalten sollte

man sich auch etwas vorsichtig ausdrücken. Die Menge des Petrolätherlöslichen hängt sicher auch z. T. von der Art des Petroläthers ab, ein Umstand, der vielfach nicht genügend berücksichtigt wird.

Anwendung. Ob Asant schon im Altertum benutzt wurde, ist fraglich. Er wurde durch die Araber etwa im 10. Jahrhundert nach Europa gebracht. Das Harz wurde zur Bereitung von Pflastern, als Antispasmiticum bei hysterischen Anfällen (Krämpfen) und auch als sekretionsbeschränkendes Mittel bei Katarrhen der Atmungsorgane benutzt. Heute ist seine Anwendung in den Kulturländern auf die Veterinärmedizin beschränkt, wenn es sich auch noch im Deutschen Arzneibuch befindet. Angeblich soll Asant auch in der französischen Küche als Würze verwendet worden sein. Der Handel geht von Bombay aus.

3. Galbanum (Gummiresina Galbanum, Mutterharz).

Das Gummiharz Galbanum stammt von einer im nördlichen und mittleren Persien vorkommenden Umbellifere Ferula galbaniflua Briss. et Buhs. Auch andere Ferulaarten werden genannt, wie z. B. Ferula rubricaulis Briss., Ferula erubescens u. a. m.

Das Harz entsteht nach den Untersuchungen von Tschirch[386]) in schizogenen Interzellularräumen im Mark und in der Rinde. Seltener sind Harzgänge im Holz zu finden. Die Wurzeln enthalten ebenfalls Harz.

Die Gewinnung geschieht durch Absammeln des freiwillig austretenden Gummiharzes, doch sollen auch die Stengel über der Wurzel fortgeschnitten und das austretende Harz aufgefangen werden.

Aeußere Eigenschaften. Galbanum bildet kleine, regelmäßige rundliche, etwas durchscheinende Körner, etwa vom Durchmesser 0,5—1 cm. Die Körner kleben häufig aneinander. Die Farbe ist bräunlich bis grünlichgelb. Frische Bruchstellen sind blaßgelb, glänzend, muschelig. Der Glanz läßt aber bald nach. Aelteres Galbanum ist ziemlich tief braun.

Außer dieser Sorte, Galbanum in granis, gibt es auch Galbanum in massis, unregelmäßige Stücke, die oft noch Körner erkennen lassen, aus denen die Stücke anscheinend nach Erwärmen zusammengeknetet sind. Diese Sorte hat meistens wachsartigen Glanz und grünlich-

[386]) Tschirch, „Angewandte Pflanzenanatomie", I, 504.

braune Färbung. Der Geruch ist ziemlich stark und spezifisch, der Geschmack bitter, aber nicht scharf.

Das mikroskopische Bild ist nach Wiesner[387]) folgendes: In einer homogenen Grundsubstanz sind kleine Körnchen und (optisch) rötlich erscheinende Tröpfchen eingebettet. Bei Behandlung mit Wasser quillt die Grundmasse, die das Gummi darstellt, auf. Die Harzkörnchen und Tröpfchen bleiben suspendiert. Die Körnchen sind kugelige, elliptische und stabförmige Gebilde. Die letzteren sind außerordentlich klein und nach Wiesners Ansicht durch Verdunsten des ätherischen Oels, das das Harz gelöst hatte, ausgeschieden worden, während die größeren runden Gebilde durch Ausfällung aus Lösung entstanden sein dürften.

Chemische Zusammensetzung. Die Hauptbestandteile sind:

Harz, etwa 50—65%, meistens über 60%,
Gummi, etwa 35—45%, meist unter 40%
Aetherisches Oel, etwa 3—10%, meistens über 6%.

Das Harz wurde von Tschirch und Conrady[388]) untersucht, die folgende Resultate erhielten:

Das Harz ist der Aether eines Galbaresinotannols mit dem Umbelliferon, das folgende Konstitution hat:

$$HO . C_6H_3\left<\begin{matrix} O - CO \\ \quad\;\; | \\ CH = CH \end{matrix}\right.$$

Das Galbaresinotannol soll die Formel $C_{18}H_{29}O_2 . OH$ haben und mit dem Ammoresinotannol (siehe Ammoniakum) isomer sein.

Der Aether wurde erhalten, indem die Droge zunächst mit Alkohol extrahiert wurde, wobei Harz und ätherisches Oel in Lösung gingen. Durch mehrfaches Ausschütteln mit Petroläther wurde aus der Lösung das ätherische Oel entfernt. Das aus der alkoholischen Lösung gewonnene Harz wurde durch Lösen in Natriumsalizylatlösung (1:1) und Fällen aus dieser Lösung mit viel Wasser gereinigt.

Die Verseifung des Aethers wurde durch mehrere Monate lange Hydrolyse des Harzes mit heißer Schwefelsäure ($3 H_2SO_4 + 5$ Wasser) durchgeführt, da bei der alkalischen Verseifung das Umbelliferon angegriffen wurde, wobei Umbellasäure $(HO)_2 . C_6H_3 . CH : CH . COOH$ entstand.

In der verdünnten Natriumsalizylatlösung, die bei der Reinigung des Harzes erhalten wurde, konnte auch freies Umbelliferon in einer Menge von etwa 0,25% des Rohharzes nachgewiesen werden.

---

[387]) Wiesner, „Rohstoffe des Pflanzenreichs“ (1914) I, 248.
[388]) Tschirch und Conrady, Arch. Pharm. 1894, Heft 2.

Bei der Oxydation von Galbanum mittels Salpetersäure hatte Schwanert ein Gemisch von Kamphersäure und Kamphoronsäure erhalten:

```
CH2 — CH — COOH              COOH COOH
|      |                      |     |
|      C (CH3)2               |     C (CH3)2
|      |                      |     |
|        CH3                  |        CH3
CH2 — C<                     CH2 — C<
         COOH                          COOH
  Kamphersäure                 Kamphoronsäure
```

Tschirch und Conrady zeigten, daß beide Säuren aus dem Galbaresinotannol stammen. Dieses wird dadurch in interessante Beziehung zum Kampher und zum Pinen gebracht, die beide bei der Oxydation das gleiche Säuregemisch liefern.

Das bei der Salpetersäure-Oxydation ebenfalls erhaltene Trinitroresorzin stammt nach Tschirch und Conrady (a. a. O.) vom Umbelliferon her, ebenso wie das bei der Kalischmelze des Harzes von Hlasiwetz und Barth[389]) erhaltene Resorzin. Ebenfalls aus dem Umbelliferon stammt die von Schwanert durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Styphninsäure[390]).

Eine von Hirschsohn[391]) erhaltene kristallinische Galbanumsäure (Schmelzpunkt 157—158°) konnte von Tschirch und Knitl[392]) nicht aufgefunden werden. Diese ihnen von Hirschsohn übergebene Säure glauben die Autoren als Lävopimarsäure oder eine ähnliche Verbindung ansprechen zu können, die entweder einer besonderen Galbanumsorte oder einer Verschnittware (Galipot oder dergl.) entstamme. Später kamen Tschirch und Küylenstjerna[393]) aber zu anderen Resultaten und fanden als Formel der Hirschsohnschen Galbanumsäure $C_{13}H_{20}O_3$.

Das ätherische Oel des Galbanum ist eine aromatisch riechende wasserhelle Flüssigkeit von der Dichte (15°) 0,91 bis 0,94. Es wurde sowohl rechts- wie linksdrehendes Oel ($[\alpha]D = +20^0$ bis -10^0) aus Galbanum erhalten. Von Wallach[394]) und Brühl[395]) wurde im Galbanumöl d-Pinen und Kadinen ($C_{15}H_{24}$) erhalten.

---

389) Hlasiwetz und Barth, Lieb. Ann. 134, 265.
390) Ein 2, 4, 6 Trinitroresorzin.
391) Hirschsohn, Russ. Ztschr. f. Pharm. 1875, 225.
392) Tschirch und Knitl, Arch. Pharm. 1899, 269.
393) Tschirch und Küylenstjerna. Arch Pharm. 1904, 5[illegible]3.
394) Wallach, Lieb. Ann. 1887, 81.
395) Brühl, Ber. 1888, 164.

Bei der trockenen Destillation wird ein schön blaues, aromatisch riechendes Oel (Sdp. 259°) erhalten, das nach Kachler[396]) einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ enthält.

Kennzahlen und Untersuchung. K. Dieterich[397]) hat eine größere Zahl von Galbanumharzen untersucht und folgende Grenzwerte gefunden (die ich in abgerundeten Zahlen wiedergebe):

S.Z. indirekt	21— 64
G.V.Z.	116—136
G.Z.	8— 16
H.Z.	107—123
S.Z.f.	73—114
Asche	1—10%
Verlust bei 100°	0,3—31%.

Die Bestimmung der S.Z. ind., H.Z., G.V.Z. und G.Z. wird vorgenommen, wie bei Ammoniakum (s. S. 268). Die S.Z.f. wird folgendermaßen ausgeführt:

0,5 g möglichst fein zerriebenes Galbanum wird nach Uebergießen mit etwas Wasser mit Wasserdampf destilliert. Der Kolben, in dem das Harz sich befindet, wird auf einem Sandbad erwärmt, um zu starke Wasserkondensation zu verhindern. Man destilliert bis zu einem Volumen des Destillates von 500 ccm in eine Vorlage, die mit 40 ccm wäßriger n/2-Kalilauge beschickt ist. Das Destillat wird nach Zusatz von Phenolphtalein mit n/2-Säure zurücktitriert.

Die S.Z.f. ist die Anzahl mg KOH, die 500 ccm Wasserdampfdestillat von 0,5 g Galbanum zu binden vermögen.

Die Gegenwart von Ammoniakum würde die S.Z.f. herabdrücken und den Wert der S.Z. indirekt erhöhen, was aber erst bei größeren Gehalten an Ammoniakum (bei der S.Z.f. erst bei 20%, bei der S.Z. indirekt bei 25% Ammoniakumgehalt) sicher zum Ausdruck kommen würde. Asa foetida läßt sich durch den widerlichen Geruch des Destillates schon bei einem Gehalt von etwa 5%, unter Umständen bei noch geringeren Gehalten, erkennen. Die zuletzt angeführte Reaktion ist noch nicht geklärt. Nach Tschirch und Conrady (a. a. O.) ist sie auf einen noch unbekannten Begleiter des Galbanumöls zurückzuführen, der sich aber leicht zersetzt, da zwar das bei Zimmertemperatur mit Petroläther extrahierte ätherische Galbanumöl die Reaktion gibt, nicht aber das destillierte Oel. Es ist indessen auch möglich, daß dieser Stoff nicht mit Wasserdampf flüchtig ist.

Bei Verseifung des Resins, bzw. des Harzäthers, mit Kalilauge entsteht, wie oben erwähnt, Umbellasäure (die sich bei 240° ohne zu schmelzen bräunt, in Alkohol löslich und in Aether unlöslich ist). Sie zeigt die eigenartige Reaktion, schon in der Kälte mit Kalilauge und Chloroform oder

---

[396]) Kachler, Arch. Pharm. 1859, 3.
[397]) K. Dieterich, Analyse der Harze usw.

Chloralhydrat intensiv grün zu werden. Beim Ansäuern der grünen Lösung mit Salzsäure schlägt die Farbe in violett um und wird dann blau.

Verwendung. Galbanum wird jetzt wohl nur selten verwendet. Früher wurde es viel zu Pflastern, als Excitans, antikatarrhalisches Mittel, Emmenagogum benutzt. Auch zu Kitten ist es verwendet worden.

Das D.A.B. VI stellt folgende Anforderungen:

Kocht man 0,5 g Galbanum etwa zwei bis drei Minuten mit einigen ccm Salzsäure, so färbt sich der Rückstand blau bis violett. Filtriert man die zuweilen rot gefärbte Flüssigkeit und übersättigt das klare Filtrat vorsichtig mit Ammoniak, so zeigt die Mischung, besonders bei Verdünnen mit Wasser, blaue Fluoreszenz.

Mit siedendem Alkohol extrahiert sollen nicht mehr als 50% Unlösliches zurückbleiben. Asche nicht über 10%.

4. Umbelliferen-Opoponax.

Dieses heute wohl kaum noch anzutreffende Harz stammt wahrscheinlich von Opoponax Chironium Koch. Es bildet im frischen Zustand schmierige, stark und unangenehm riechende Stücke von blaßgelber bis braungelber Farbe.

Tschirch und Knitl[398]) fanden als Hauptbestandteil ein Resinotannol, das sie Oporesinotannol nannten und dem sie die Formel $C_{12}H_{13}O_2.OH$ zuschrieben. Das Resinotannol war z. T. an Ferulasäure verestert, die sich auch frei vorfand, wenn auch nur in geringer Menge. Auch das Resinotannol ist in geringer Menge in freiem Zustande zugegen.

Aus dem mittels Petroläther-Extraktion gewonnenen Oel ließ sich durch Behandeln mit Sulfitlauge eine in langen Nadeln sublimierende Substanz gewinnen, die auch bei der trockenen Destillation sublimierte. Sie schmolz bei 133—134° und erhielt den Namen Oponal. Als Formel wird $C_{20}H_{10}O_7$ angegeben. Oponal löste sich in heißem Wasser mit saurer Reaktion.

Die Kennzahlen des Umbelliferen-Opoponax siehe bei Burserazeen-Opoponax, S. 238.

5. Sagapenharz.

Das jetzt aus dem Handel verschwundene Sagapenharz stammt von einer unbekannten Umbellifere. Es bildet meistens schmutzig bräunliche Massen mit Einlagerungen von helleren Körnern. Das Harz ist zähe, erweicht schon bei Handwärme, hat bitteren, etwas kratzenden unangenehmen Geschmack und unangenehmen, knoblauchartigen Geruch, ähnlich wie Asa foetida, mit der es überhaupt viel Aehnlichkeit hat und mit der es auch verfälscht wurde.

Tschirch und Hohenadel[399]) fanden in einem Sagapenharz ca. 23% Gummi, 19% ätherisches Oel mit 9,7% Schwefelgehalt und Harz. Das vom Gummi und ätherischem Oel befreite „Reinharz" schmolz bei 74—76° und enthielt neben sehr geringen Mengen freien Umbelliferons einen Aether desselben mit einem Tannol. Dieses, Sagaresinotannol genannt, soll die Formel $C_{24}H_{27}O_4.OH$ haben.

---

[398]) Tschirch und Knitl, Arch. Pharm. 1899, 256.
[399]) Tschirch und Hohenadel, Arch. Pharm. 1895, 259.

Das Harz gibt mit Salzsäure eine Rot- bis Violettfärbung, wie schon Brandes 1818 feststellte. Das Reinharz gibt nach Tschirch und Hohenadel diese Reaktion nicht.

n) Styraceae.

Benzoeharz.

Das Benzoeharz (franz. Benzoin, engl. Gum Benjamin) kommt in mehreren Sorten vor, die sich auch in der chemischen Zusammensetzung durch die Gegenwart oder Abwesenheit von Zimtsäure bedeutend unterscheiden.

Die Hauptsorten sind die offizinelle Siambenzoe, die nur Benzoesäure enthält, und die nicht offizinelle Sumatrabenzoe, die neben Benzoesäure, oft überwiegend Zimtsäure aufweist.

Die Sumatrabenzoe stammt von der im ganzen indisch-malayischen Archipel verbreiteten Styrax benzoin Dryand. Die Abstammung der Siambenzoe ist trotz ihrer uralten pharmazeutischen Verwendung nicht völlig sicher gestellt. Bisweilen findet man als Stammpflanze Styrax tonkinensis angegeben[400]). Von verschiedenen Forschern wurde die Ansicht vertreten, daß die Stammpflanzen der beiden prinzipiell verschiedenen Benzoesorten verschieden sein müßten[401]). Wiesner[402]) hält aber auf Grund botanischer Untersuchungen kultivierter Bäume, die zimtsäurehaltige Harze gaben, die alte Ansicht für die richtigere, daß die verschiedenen Harzsorten von Styrax benzoin abstammen.

Jedenfalls kann den Zimtsäuregehalt nicht dafür geltend gemacht werden, daß die betreffenden Benzoesorten von anderen Bäumen stammen, als die zimtsäurefreien Benzoesorten.

Aug. Chevalier[403]) gibt für die aus Indochina stammende Benzoe folgende Abstammungen an:

1) Styrax Benzoe Dryand, auf Java, Sumatra und Malakka für Sumatrabenzoe mit 13—18% freier Benzoesäure und 70—80% Harz.

2) Styrax tonkinensis Pierre, beschränkt auf die Gebirgsgegenden im Osten des Mekong (Laos, Tonking), wo die Eingeborenen den Baum „Bodé“

400) Gilg-Brandt, „Pharmakognosie“ 1922, 292.
401) Henkel, Ztschr. d. allg. österr. Apoth.Vereins 1865; Flückiger, „Pharmakognosie“ 1891, 120; Holmes, Pharm. Journ. and Transact. 1891, 57.
402) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs.
403) Chevalier, La Parfumerie moderne 17, 75.

nennen. Er wird dort nicht kultiviert. Das Erzeugnis ist Siambenzoe mit ca. 20% Benzoesäure, davon nur wenig frei, 80% Harz und 1,5% Vanillin.

3) Styrax benzoides Craib. Das Harz wird auch in Siam gewonnen, kommt aber nicht in den Handel, sondern wird an Ort und Stelle verbraucht.

Vorkommen und Gewinnung. Nach Tschirch und Svendsen[404]) enthält der unverletzte Stamm von Styrax benzoin weder im Holz noch in der Rinde Harzbehälter. Die Harzbildung erfolgt erst nach der Verwundung. Es handelt sich also um ein ausgesprochen „pathologisches" Harz. Nach Wiesners Untersuchungen entsteht das Harz in verschiedenen Geweben, hauptsächlich aber in der Mittelrinde, in der auch die Entstehung der Zimtsäure zu suchen ist. Auch Markstrahlen, Holz und Bast nehmen an der Entstehung teil, die Außenrinde insoweit, als sich hier der Farbstoff bildet. Die von Wiesner angenommene lysigene Bildung wird von Tschirch[405]) bestätigt. Sowohl Wiesner wie Lüdy nehmen an, daß das Benzoeharz aus Gerbstoff hervorgeht[406]).

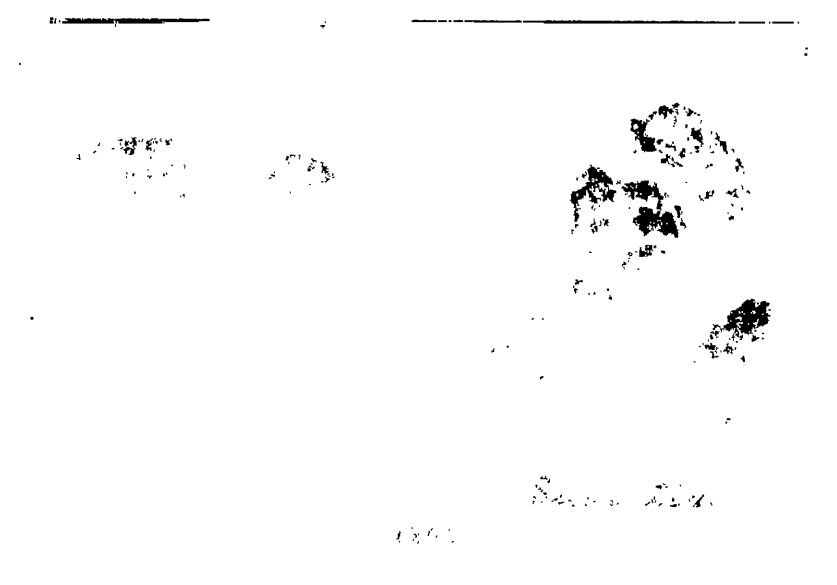
Nach Marsden[407]) und Duplessy[408]) werden die Bäume von ihrem fünften Lebensjahre an angeschnitten. Das Anschneiden wird mehrmals, nach Miquel[409]) jährlich viermal, wiederholt. Das austretende Harz wird abgesammelt. Etwa 16 Jahre lang liefern die Bäume ein brauchbares Harz. Dann wird das Harz so dunkel und hat so schwachen Geruch, daß es nicht mehr handelsfähig ist. In Sumatra werden die besten, von jungen Bäumen stammenden Sorten als „Kopf", die von älteren Bäumen abgelesenen Harze als „Fuß" bezeichnet.

Sorten. Die wichtigen Sorten sind Siambenzoe, Sumatrabenzoe, Padangbenzoe, Penangbenzoe, Palembangbenzoe. Außerdem unterscheidet man noch nach der Form Tränenbenzoe von Mandelbenzoe und gemeiner oder Blockbenzoe.

Siambenzoe stellt flache und gerundete Stücke dar, die aus einer hellbräunlichen, spröden, z. T. schwach durchscheinenden Grundmasse von glasglänzendem Bruch bestehen, und in die milchige oder grauweiße „Mandeln" eingebettet sind. (S. Abbildung.) Die Mandeln sind bis-

[404]) Tschirch, „Harze und Harzbehälter", 1906, II.
[405]) Tschirch, „Angew. Pflanzenanatomie" 1889, I, 515.
[406]) Wiesner, „Gummi und Harze" S. 69; Tschirch und Lüdy, Arch. Pharm. 1893, 502.
[407]) Marsden, „History of Sumatra" (London, 1811).
[408]) Duplessy, „Des végétaux vérineux" 1802, II, 352 (Paris).
[409]) Miquel, „Sumatra" S. 88.

weilen auch bräunlich gefärbt, doch im Inneren stets weiß. Tränenbenzoe besteht ausschließlich aus den „Mandeln", die auch lose vorkommen und dann das reinste Harz darstellen.



Sumatrabenzoe ist der Siambenzoe äußerlich ähnlich, jedoch meistens unreiner und dunkler. Die Mandeln sind in geringerer Menge erkennbar und fehlen oft auch ganz. (S. Abbildung.) Die Grundmasse ist noch weniger durchscheinend und spröder; ihr Bruch ist mehr fettglänzend. Die übrigen Sorten sind meistens dunkler, braun bis rötlich, oft geblockt. Gepulvert sind sie weiß bis schwach rötlich, dunkeln jedoch rasch nach.

Die Angaben über die Löslichkeit gehen weit auseinander. Die in der Uebersichtstabelle am Schluß des Buches angeführten Angaben sind z. T. den eingehenden Untersuchungen von Bohrisch[410]) entnommen. Es sei hier nur vermerkt, daß nach diesem Autor 1 g Siambenzoe sich in 10 g Schwefelkohlenstoff bei kurzer Erwärmung im Wasserbade völlig löst, während Sumatra- und Palembangbenzoe eine braune Masse zurücklassen. Bei Behandlung mit 95prozentigem Alkohol sollen bei guter Ware nicht mehr als 12% unlösliche Anteile zurückbleiben.

[410]) P. Bohrisch, Pharm. Zentralhalle 1922, Nr. 22 ff.

Chemische Zusammensetzung. (S. a. Kapitel „Resinole", S. 25). Die Zusammensetzung der Benzoe ist ziemlich eingehend untersucht worden.

Tschirch und Lüdy[411]) glaubten in den beiden Hauptsorten, Siam- und Sumatrabenzoe das gleiche „Benzoresinol" feststellen zu können, das in der Siambenzoe an Benzoesäure, in der Sumatrabenzoe an Zimtsäure verestert sei. Die Formel gaben sie zu $C_{16}H_{25}O_2 . OH$ an. Die Hauptmenge der Harze sollten aus den Benzoe-, bzw. Zimtsäureestern eines Siaresinotannols $C_{18}H_{18}O_3\,OH$, bzw. eines Sumaresinotannols $C_{18}H_{19}O_4\,OH$ bestehen.

Weitere Bestandteile sind nach diesen Autoren bei der Siambenzoe 0,3% eines aromatisch riechenden flüssigen Benzoesäureesters mit einem unbekannten Alkohol, ferner geringe Mengen von freier Benzoesäure und etwas Vanillin.

Die letzten Bestandteile finden sich auch in der Sumatrabenzoe, die dazu noch etwa 1% Zimtsäurephenylpropylester, 2—3% Styrazin (Zimtsäurezimtester), Spuren von Benzaldehyd und Benzol enthielt.

Die Angaben von Tschirch und Lüdy über die Resinole und Resinotannole wurden aber von anderer Seite als irrig bezeichnet. Reinitzer[412]) fand in Siam- und Sumatrabenzoe verschiedene Resinole und behauptete ferner, daß die Resinotannole nicht oder doch nur zum geringen Teile ursprünglich vorhanden gewesen sein können und erst sekundäre, bei der Isolierung entstandene Oxydationsprodukte eines Harzalkohols (Resinols) darstellen. Diesen Harzalkohol, dem Reinitzer den Namen Lubanol gab, isolierte er in Form eines farblosen kristallisierenden Benzoylesters. Nach Zinke und Lieb[413] soll das Lubanol identisch mit dem Koniferylalkohol sein.

Nach neueren Untersuchungen von Reinitzer[414]) ist die amorphe Grundmasse der Siambenzoe nichts anderes als Lubanolbenzoat, bzw. Koniferylbenzoat. Diese Arbeit ist so interessant und kennzeichnend für die Schwierigkeiten einer wissenschaftlichen Harzanalyse, daß sie hier etwas ausführlicher referiert werden soll.

Zur Darstellung des kristallisierenden Lubanolbenzoats wurde das Harz in Aether gelöst und die klare Lösung mit Petroläther gefällt. Dabei geht die amorphe Grundmasse in den Niederschlag über, während alles andere gelöst bleibt. Zur völligen Trennung wird die Lösung und die

---

411) Tschirch und Lüdy, Arch. Pharm. 1893, 502.
412) Reinitzer, Ann. 1914, 342; s. a. Zinke und Drzimak, Monatsh. f. Ch. 1920, 423.
413) Zinke und Lieb, Monatsh. f. Ch. 1918, 95, 219, 627; s. a. Zinke, ebenda 1919, 277.
414) Reinitzer, Arch. Pharm. 1925, 347.

Fällung etwa 8—12 mal wiederholt. Die anfangs blaßgelbe Farbe des Niederschlages wird dabei immer rötlicher. Schließlich mischt sich die dicke ätherische Harzlösung nicht mehr mit Petroläther, scheidet aber beim Verdünnen mit Aether einen flockigen Niederschlag aus. Diesen Niederschlag kann man auch unmittelbar aus dem Harz erhalten, wenn man dieses in wenig Aether oder Benzol löst und die Lösung mit einem großen Ueberschuß an Lösungsmittel verdünnt (auf 25 g Harz etwa 1 Liter).

Die vom Niederschlag abfiltrierte Lösung gibt einen Rückstand, der frisch in Aether löslich ist, sich nach einigen Wochen aber nur noch unvollkommen löst. Es kann sich nicht um Siaresinolsäure (s. u.) handeln. Die Substanz, die die amorphe Grundmasse darstellt, enthält noch geringe Mengen Benzoesäure, die durch Waschen der ätherischen Lösung der Substanz mit 0,25prozentiger Sodalösung entfernt werden können. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung im Vakuum bleibt die Substanz als feinschaumige spröde Masse zurück, die beim Pulvern und Reiben stark elektrisch wird. Die durch Fällung abgetrennte Substanz (s. o.) hat ganz ähnliche Eigenschaften. Bei beiden Teilen des in Petroläther unlöslichen Bestandteiles liegen offenbar Mischungen weit veränderter Stoffe von sehr ähnlichen Eigenschaften vor.

Auch bei anderen Isolierungsweisen, die Reinitzer anwandte, wurde stets eine in ihrer Löslichkeit leicht veränderliche Substanz erhalten. Die frische Substanz schmolz bei 72° (Lubanolbenzoat bei 72,8°). Bei kurzem Liegen im Exsikkator über Schwefelsäure stieg der Schmelzpunkt auf 82°, dann auf 89°, nach 6 Monaten sogar auf 110°, wobei auch die Färbung der Substanz tiefer wurde. Mit Eisenchlorid gibt die Substanz, ebenso wie kristallisiertes Lubanolbenzoat, eine schöne blaugrüne Färbung. Ist die Substanz aber ätherunlöslich geworden, so tritt die Färbung nicht mehr auf. Die Lösung der Substanz in Essigsäure gibt auf Zusatz von Salzsäure eine tief violettrote Färbung; die Lösung in Chloralhydrat wird beim Sieden zunächst olivgrün, dann blaugrün, zuletzt violett. Mit konz. Schwefelsäure tritt, fast genau wie bei kristallisiertem Lubanolbenzoat, zunächst eine Fleischfarbe auf. Aeltere Substanz wird dunkelgrün bis violett. Wird die Substanz über den Schmelzpunkt, etwa auf 130—140°, erhitzt, so spaltet sich, ebenfalls wie beim Lubanolbenzoat, reichlich Benzoesäure ab.

Die Neigung zur Bildung amorpher Körper hatten Tiermann und Hannmann beim Koniferylalkohol festgestellt. Wenn tatsächlich, wie Zinke (a. a. O.) behauptete, Lubanol und Koniferylalkohol identisch sind, dann müßte bei vorsichtiger Oxydation Vanillin, bei der Reduktion aber

Eugenol entstehen. Reinitzer fand denn auch bei der Oxydation mittels Quecksilberoxyd bei alkalischer Reaktion Vanillin. Durch Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure wurden Oeltröpfchen erhalten, die nach Geruch und Färbung mit Eisenchlorid als Eugenol angesprochen werden.

Es kann daher kein Zweifel mehr bestehen, daß die amorphe Grundmasse Lubanolbenzoat ist. Diese bereits früher von Reinitzer ausgesprochene Behauptung wurde von W. Hofmann bestritten, da kristallisiertes Lubanolbenzoat nicht in amorphen Zustand übergehen könne, während er selbst an anderer Stelle die Aehnlichkeit der Grundmasse mit Lubanolbenzoat betont hatte. Reinitzer zeigt nun, daß bei Hofmanns Versuch, das kristallisierte Lubanolbenzoat durch Erhitzen auf 50° in eine amorphe Substanz überzuführen, die Versuchsdauer von drei Tagen viel zu kurz war. Bei Wiederholung des Versuchs durch Reinitzer vergingen bis zur ersten Verfärbung 8 Tage. Nach 3—4 Wochen war aus dem kristallisierten Produkt eine amorphe gelbrote Masse geworden, die nicht mehr zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Reinitzer nimmt an, daß bei der Entstehung der amorphen Grundmasse ein kleiner Teil unter Wasseraufnahme abgespalten wird und daß der frei werdende Koniferylalkohol „eine Art Aether" bildet, indem sich eine alkoholische Hydroxylgruppe unter Wasseraustritt mit einer phenolischen verbindet. Bei trockener Polymerisation aber soll sich Benzoesäure abspalten und der Rest der Alkoholgruppe mit der phenolischen Hydroxylgruppe zu dem genannten Aether vereinigen, dessen zweite Alkoholgruppe aber mit Benzoesäure verestert bleibt.

Ebenso wie Reinitzer treten auch Zinke und Lieb für die Verschiedenheit der Resinole von Siam- und Sumatrabenzoe ein. Diese Verbindungen sind nach den neueren Untersuchungen überhaupt keine Resinole sondern Säuren (abgesehen natürlich vom Lubanol).

Aus Siambenzoe wurde durch Erwärmen mit 6prozentiger Natronlauge eine d-Siaresinolsäure als schwerlösliches Natriumsalz erhalten. Die aus diesem Salz gewonnene freie Säure kristallisierte aus Methylalkohol mit dem Schmelzpunkt 275—276°, $[\alpha]D20° = +25{,}3°$ (in ca. 1,5prozentiger methylalkoholischer Lösung). In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure mit kanariengelber Farbe.

Die aus Sumatrabenzoe in gleicher Weise hergestellte Sumaresinolsäure bildet ein in Sodalösung und verdünnter Natronlauge leicht, in konzentrierter Lauge schwerer lösliches Natriumsalz. Die der d-Siaresinolsäure isomere Su-

maresinolsäure kristallisierte aus verdünntem Alkohol mit 1 Molekül Kristallwasser. Die wasserfreie Säure schmolz bei 298—299°, hatte $[\alpha]D = +51,6$ (c = ca. 1,6% in absolutem Aethylalkohol). Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war orangegelb.

Beide Säuren geben Ester, haben die Formel $C_{26}H_{40}O_2(C_3H_7)COOH$, sind einwertig und werden durch Chromsäure in essigsaurer Lösung zu kristallisierenden Säuren $C_{27}H_{40}O_4$ abgebaut.

Kennzahlen und Untersuchung. Die in der Literatur zu findenden Zahlen wurden nach verschiedenen Methoden bestimmt, von denen einige hier angeführt seien.

K. Dieterich bevorzugte die indirekte Bestimmung der Säurezahl und die kalte Bestimmung der Verseifungszahl, die er nach folgenden Methoden ausführte:

S.Z. indirekt: 1 g möglichst fein gepulverte Benzoe wird mit 10 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge und 50 ccm Alkohol (96prozentig) übergossen und genau 5 Minuten stehen gelassen, dann wird nach Phenolphtalein-Zusatz mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert und zwar so, daß man das Ende der Titration durch einen einfallenden Tropfen Indikatorlösung feststellt, der sich nicht mehr rot färbt. Bei diesem Punkte setzen sich die ausfallenden Salze schnell und vollständig ab, während die überstehende Flüssigkeit rein gelb ist.

V.Z. kalt: 1 g Benzoe, fein gepulvert, wird mit 20 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge und 50 ccm Benzin (d = 0,70) übergossen und unter häufigem Schütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird nach Verdünnen mit 50—75 ccm Alkohol mit n/2-Schwefelsäure zurücktitriert.

P. Bohrisch (a. a. O.) findet diese Methode nicht sehr geeignet, da der Umschlag ebenso schwer wie bei der direkten Bestimmung zu erkennen sei; er schlägt folgende Arbeitsweise vor:

1 g Benzoe wird kalt in 96prozentigem Alkohol gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. Je 50 ccm versetzt man nun mit je 10 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge. Nach 5 Minuten wird mit n/2-Salzsäure zurücktitriert. Bei der ersten Titration gewöhne sich das Auge so an den Farbenumschlag, daß die Titration der zweiten 50 ccm sicherer vorgenommen werden könne.

V.Z.: 1 g zerriebene Benzoe wird in einem Glasstöpselglas von 100 ccm Inhalt mit 20 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge übergossen, 1—2 Minuten durchgeschüttelt, wobei völlige Lösung des Harzes erfolgt. Dann wird nach und nach 50 ccm Benzin unter Umschütteln zugesetzt. Unter öfterem Umschütteln läßt man nun 24 Stunden stehen. Nach Ablauf dieser Zeit gießt man, ohne den Bodensatz aufzurühren, die Reaktionsflüssigkeit in ein 250 ccm-Meßkölbchen klar ab, wäscht mit 96prozentigem Alkohol nach und füllt schließlich auf. 125 ccm werden mit 2 ccm 2prozentiger Alkaliblaulösung versetzt und mit n/2-Schwefelsäure bis zum Umschlag von schmutzig Kaffeebraun in Grünschwarz titriert.

Verfasser bevorzugt aus den auf Seite 34 angegebenen Gründen folgende Arbeitsweise zur direkten Bestimmung der V.Z.; er hat dabei niemals Schwierigkeiten gehabt:

S.Z. direkt: 1—1,5 g Benzoe werden in ca. 25 ccm Alkohol gelöst und mit etwa 25 ccm Benzol versetzt. Dann wird reichlich Alkaliblau und Phenolphtalein zugegeben und mit alkoholischer n/2-Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. Führt man die Titration in einer flachen weißen Porzellanschale aus, so ist der Umschlag schon bei geringer Uebung gut zu sehen. Gegebenenfalls titriert man bis zur deutlichen Rotfärbung und **sofort** mit n/2-Schwefelsäure zurück.

V.Z. heiß: ca. 1 g Benzoe wird mit 25 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge und ca. 25 ccm Benzol gelöst und eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann verdünnt man mit 50 ccm Benzol-Alkohol (1:1) und titriert nach Zugabe von Phenolphtalein und Alkaliblau mit n/2-Salzsäure zurück. Auch hier kann man ein wenig übertitrieren, wenn der Umschlag nicht deutlich erkannt werden sollte, und dann zurücktitrieren, wobei man den Umschlag stets scharf wahrnimmt.

Die folgende Tabelle gibt die Zahlen wieder, die von K. Dieterich von P. Bohrisch und vom Verfasser nach diesen Methoden bestimmt sind. Man sieht, daß die Zahlen im allgemeinen ungefähr in den gleichen Grenzen liegen. Verfasser hat allerdings gelegentlich, wie ersichtlich, auch abweichende Werte erhalten, obwohl es sich um authentische Drogen handelte.

	Säurezahl			Verseifungszahl			Differenzzahl		
	D.	B.	W.	D.	B.	W.	D.	B.	W.
Siambenzoe . .	140/170	146/160	120-170 meist über 140	220/240	224/245	170/230 meist um 210	50/75	70-90	50-75 selten 80/50
Sumatrabenzoe .	100/130	102/118	95-190 meist 100-120	180/230	189/210	180-290 einzeln 170 u. 270	65/120	77-106	50-125 selten bis 175
Palembangbenz.	113/130	112	—	198/290	206	—	84/91	94	—
Padangbenzoe .	121/125	—	124	200/206	—	215	80/81	—	91
Penangbenzoe .	122/137	—	—	219/297		—	87/92	—	—

Für die gewöhnlich geltenden Grenzzahlen wird man wohl die Werte von K. Dieterich annehmen können, sollte sich aber stets bewußt bleiben, daß gelegentlich auch größere Abweichungen vorkommen, und darf wohl nicht (wenn nicht auch andere Momente den Schluß unterstützen) **allein** aus einer einzelnen abweichenden Kennzahl ein Urteil auf Verschnitte ableiten.

Wichtig ist die **Unterscheidung der Siam- von der Sumatrabenzoe**, da nur die Siambenzoe offizinell ist. Der sicherste Unterschied ist der Nachweis von Zimtsäure, welche in der Siambenzoe nicht enthalten ist. Die Zimtsäure läßt sich durch Oxydation (mittels Kaliumpermanganat) zu Benzaldehyd leicht nachweisen:

$$C_6H_5 \cdot CH:CH.COOH + 4\,O = C_6H_5.CHO + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Die Reaktion führt man zweckmäßig nach der Modifikation von P. Bohrisch (a. a. O.) aus:

1 g fein gepulverte Benzoe wird mit 0,1 g gepulvertem Kaliumpermanganat und 10 ccm Wasser in einem Glasstöpselzylinder geschüttelt. Wenn nicht sofort Geruch nach Benzaldehyd eintritt, läßt man 1/4—1/2 Stunde gut verschlossen stehen. Ist auch dann Benzaldehyd-Geruch nicht wahrzunehmen, so ist Zimtsäure und mithin auch Sumatrabenzoe nicht zugegen. Erwärmen verringert nach Bohrisch die Empfindlichkeit der Reaktion.

Eine Prüfung auf Kolophonium ist nicht mit der Storch-Morawski-Reaktion durchführbar, da Benzoe selbst mit Essigsäureanhydrid, wie auch mit Schwefelsäure allein Farbenreaktionen gibt (s. u.). Allenfalls kann man die Storch-Morawski-Reaktion mit einem Petroläther-Extrakt anstellen. Fällt sie dabei negativ aus, so kann man allerdings sicher sein, daß kein Kolophonium zugegen ist. Eine positive Farbenreaktion ist aber auch bei dem Petrolätherextrakt nicht für einen Kolophoniumgehalt beweiskräftig. Die einzig sichere Methode ist nach Erfahrung des Verfassers die Isolierung von Abietinsäure in folgender Weise:

Man extrahiert eine größere Menge Benzoe, etwa 25—50 g, mit Petroläther und schüttelt die petrolätherische Lösung mehrmals mit 3prozentiger Sodalösung aus. Die vereinigten Auszüge dampft man am besten im Vakuum etwas ein, übersättigt kalt mit einem geringen Ueberschuß an Salzsäure und filtriert die ausgeschiedenen Harzsäuren, die man lufttrocken werden läßt oder bei Zimmertemperatur im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid trocknet. Dann löst man in möglichst wenig Azeton und sorgt für langsames Verdunsten des Lösungsmittels. Gewöhnlich kristallisiert dann bei Gegenwart von Kolophonium sehr rasch ein Teil der Abietinsäure aus, die man aus Essigäther umkristallisiert. Tritt nicht spontane Kristallisation ein, so versucht man, mit Essigäther zum Ziele zu kommen.

Die ausgeschiedene und umkristallisierte Säure wird auf ihren Schmelzpunkt geprüft (ca. 160—165°), und mit Abietinsäure, die in gleicher Weise kristallisiert ist, mikroskopisch verglichen und endlich mittels der Ammoniakreaktion (s. S. 85) identifiziert.

Die Anforderungen des D.A.B. VI sind die folgenden:

Der bei vollkommenem Ausziehen von 1 g Benzoe mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 0,02 g wiegen. Beim Erwärmen von Benzoe mit Weingeist, Filtrieren und Vermischen des Filtrats mit Wasser resultiert eine milchige Flüssigkeit, die Lakmuspapier rötet.

Erwärmen von 1 g Benzoe mit 10 g Schwefelkohlenstoff. Das Harz soll erweichen und die farblose Lösung beim Erkalten Kristalle von Benzoesäure ausscheiden.

Erhitzen von 1 g feingepulverter Benzoe mit 0,1 g Kaliumpermanganat und 10 g Wasser und längeres Stehenlassen. Es soll sich kein Geruch nach Bittermandelöl entwickeln (s .o.).

Veraschen von 1 g Benzoe. Der Rückstand soll höchstens 0,01 g betragen.

Die Schwefelkohlenstoffprobe des Deutschen Arzneibuches wird von Bohrisch (a. a. O.) verworfen, der weder bei Siam- noch bei Sumatrabenzoe ein Auskristallisieren beobachten konnte. Verfasser möchte insofern zustimmen,

als auch nach seinen Erfahrungen die Benzoesäure nicht immer auskristallisiert, die D.A.-Probe also unzutreffenderweise reine Benzoeharze verwerfen kann. Die von Bohrisch vorgeschlagene Form des Lösungsversuchs erscheint dem Verfasser jedenfalls zweckmäßiger:

1 g Benzoe (gepulvert) wird mit 10 g Schwefelkohlenstoff im Wasserbade vorsichtig erwärmt. Siambenzoe wird dabei fast vollständig zu einer gelben Lösung gelöst, auf der nach dem Erkalten eine dünne bräunliche dickflüssige bis zähe Schicht schwimmt. Bei Sumatra- und Palembangbenzoe ballt sich das Pulver zusammen und bildet eine schmierige, am Boden und an den Wänden haftende Masse.

Auch die Bestimmung des Petrolätherextraktes kann von Bedeutung sein, da dieser nur gering ist. So hohe Gehalte, wie sie Hirschsohn fand, ca. 25%, konnte Bohrisch nicht bestätigen, wobei ihm Verfasser Recht geben muß. Allerdings sollte man, wie immer wieder zu betonen ist, auf die Löslichkeitsergebnisse allein nicht allzugroßes Gewicht legen und sie nur mit den anderen Untersuchungsdaten zusammen verwerten.

Es mögen noch einige von Bohrisch beschriebene Farbenreaktionen hier Platz finden, die zwar eine Unterscheidung der Benzoearten nicht zulassen (wie Hager vorschlägt), aber doch im Zusammenhang mit anderen Bestimmungen unter Umständen nicht ohne Wert sind:

a. 0,1 g Benzoe (gepulvert) wird vorsichtig in kalter, konzentrierter Schwefelsäure gelöst:

Siambenzoe zeigt karminrote, Sumatra- und Palembangbenzoe braunrote Farbe.

b. Vermischt man 1,5 ccm dieser Lösung mit 3 g Alkohol (96prozentig), so ergibt:

Siam- und Palembangbenzoe dunkelviolette, Sumatrabenzoe dunkelbordeauxrote Färbung.

c. Verdünnt man weiter mit 5 ccm Alkohol, so gibt Sumatrabenzoe eine gelbe Lösung, die beiden anderen Arten rotbraune Lösungen.

Verwendung. Die Hauptverwendung der Benzoe ist die zu pharmazeutischen Zwecken, wobei nur die Siambenzoe zugelassen ist. Sie dient zur Herstellung von Tinctura Benzoe und zur Darstellung von Benzoesäure (Acidum benzoicum ex resina) für medizinische Zwecke. Ferner wird Benzoe als Geruchsstoff zu kosmetischen Produkten und dergl. benutzt, zur Herstellung von Räucherkerzen usw.

In der Lackfabrikation war sie früher ein oft verwendetes Produkt bei der Herstellung feiner Spritlacke und Polituren. Heute wird sie wohl nur noch ausnahmsweise verwendet, sei es als Geruchskorrigens oder bei der Herstellung von Konfitürenlacken und Schokoladenlacken, die zum Ueberziehen von Genußmitteln dienen, teils um sie bei Lagerung in feuchten Räumen vor dem Schimmeln zu bewahren, teils um den Glanz zu erhöhen.

Historisches (nach Wiesner). Im Altertum war Benzoe unbekannt. Im 15. Jahrhundert war sie in Europa noch eine Seltenheit. Die ägyptischen Sultane sandten „Benzui" als Geschenk an die Dogen von Venedig und an die Königin Catharina Cornaro von Cypern. Im 16. Jahrhundert taucht Benzoe auch als „asa dulcis" auf. Von da an wird sie in den Apotheken immer häufiger. Seit dem 18. Jahrhundert wird sie in allen Pharmakopöen aufgeführt. Die technische Verwendung ist noch jüngeren Datums und, wie bei der Lackfabrikation, zum Teil schon wieder überlebt, wobei allerdings wohl die verhältnismäßig geringen zur Verfügung stehenden Mengen und der hohe Preis mitsprechen.

o) Olivaceae.

Olivenharz.

Olivenharz untersuchte Fr. Reinitzer[415]). Das Harz sitzt an den Stämmen von Olea europaea L. Es besteht aus kugeligen und ellipsoiden, seltener stengeligen oder walzenförmigen Teilchen von ca. 0,05—4 g Gewicht. Mitunter sind die Teilchen zu größeren Klumpen verklebt und weiß bestäubt. Es ist ziemlich spröde und brüchig, geruchlos und von stark bitterem und zugleich süßlichem Geschmack. Die Stücke sind meist trübe. Unter dem Mikroskop (in Chloralhydrat oder Glyzerin eingelegt) erblickt man zahlreiche Luftbläschen und lange Nadeln, Prismen und Täfelchen in einer glasigen Grundmasse; die letztere ist in Chloralhydrat ziemlich löslich. Die Farbe ist honiggelb bis braun. Das Pulver eines klaren Stückes sintert bei 60°, beginnt bei 80° zu fließen und legt sich, ohne zusammenzufließen bei 90° an die Wände des Röhrchens an. Dunkles trübes Harz ist bei 80° völlig geschmolzen, erwärmt ist es knetbar wie Wachs, aber weicher und weniger zähe. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft bräunt es sich, schäumt und entwickelt einen weißen nach Nelkenöl riechenden Rauch. Beim Destillieren geht erst Wasser, dann ein nach Eugenol riechendes saures Oel über, das mit Eisenchlorid einen braungrünen Niederschlag gibt.

Das Harz löst sich in kaltem Wasser wenig, reichlich dagegen in heißem Wasser. Beim Liegen in Wasser wird die äußere Schicht erst klebrig und fadenziehend, später durch ausgeschiedene Kristalle körnig. In Aethyl- und Methylalkohol ist Olivenharz völlig löslich, mit wenig Lösungs-

[415]) Reinitzer, Monatshefte f. Ch. 45, 87.

mittel gelöst bleiben Kristalle zurück, nach Körner und Carnelutti Olivilalkoholat. Die Lösungen werden von viel Wasser, nicht von Aether milchig gefällt, obwohl es in diesem sehr wenig löslich ist. Leicht löslich ist das Harz in Eisessig, langsam aber völlig in Essigaether, aus dem sich allmählich Kristalle abscheiden. Sehr wenig löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht löslich in Azeton, ziemlich in gesättigter wäßriger Chloralhydratlösung mit grünlichbrauner Farbe, langsam und unvollständig in Glyzerin. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure erst blutrot, dann violett, leicht löslich in 5prozentiger Natronlauge mit rötlichgelber, in Ammoniak mit grünlichbräunlicher Farbe. In Lösungen von Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat ist es nur teilweise löslich.

Die alkoholische Lösung wird von Salpetersäure tief rot gefärbt. (Eigenschaft des Olivils). Dieselbe Lösung mit Wasser bis zu schwacher Trübung versetzt wird von Eisenchlorid erst schmutzigviolett, dann rostbraun gefärbt, unter Bildung eines hellen käsigen Niederschlages. Durch Natronlauge entsteht eine rotbraune Lösung, die Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung beim Kochen reduziert. Das Harz ist nicht, wie man früher annahm, ein Gummiharz.

p) Convolvulaceae.

1. Jalapeharz (resina Jalapae).

Jalapeharz wird aus der Wurzel von Exogonium purga Benth. gewonnen. Der Harzgehalt der Wurzel (Tuberae Jalapae) liegt im allgemeinen um 10%. Die deutsche und schweizerische Pharmakopoe fordert einen Mindestgehalt von 10%, die französische nur einen solchen von mindestens 7%.

Nach Timmann[416]) ließ sich aus Knollen, die bei hoher Wärme getrocknet worden waren, mehr Harz gewinnen (etwa 30% mehr) als aus frischen Knollen. In Bern wurden Anbauversuche mit der Pflanze vorgenommen, die aber ungünstig ausfielen und den Anbau nicht lohnend erscheinen ließen.

Die Gewinnung geschieht durch Extraktion mit Alkohol. Nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches wird 1 Teil grobgepulverte Wurzel 24 Stunden lang mit 4 Teilen Weingeist unter wiederholtem Umschütteln bei 35—40° ausgezogen und der Rückstand nochmals mit 2

[416]) Timmann, Apoth. Ztg. 1916, 268.

Teilen Weingeist ebenso behandelt. Die gemischten und filtrierten Auszüge werden auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit. Das zurückbleibende Harz wird so lange mit Wasser von mindestens 80° gewaschen, bis das Wasser sich nicht mehr färbt. Das gewaschene Harz wird unter Umrühren auf dem Wasserbade getrocknet, bis es nach Erkalten sich zerreiben läßt.

Nach dem Schweizer Arzneibuch wird die Wurzel mit 3 Teilen 94prozentigem Alkohol ausgezogen und zu dem Extrakt vor dem Abdestillieren die doppelte Menge Wasser zugesetzt.

In Amerika wird der Extrakt nur so weit konzentriert, daß auf 1000 Teile Wurzel 250 Teile Alkohol kommen. Diese Lösung wird in 3000 Teile Wasser gegossen; das ausfallende Harz wird filtriert, gewaschen, getrocknet und gepreßt. In einigen Pharmakopöen wird die Wurzel vor der Extraktion mit Wasser behandelt, was nach E. Dieterich zwecklos ist.

Aeußere Eigenschaften. Jalapeharz bildet unregelmäßige braune Stücke, die an dünnen Rändern durchscheinend sind. Die Außenseite ist matt, der Bruch glänzend, aber ziemlich schnell matt werdend. Der Geschmack ist unangenehm kratzend. Das D.A.B. VI beschreibt den Geschmack als zuerst fade, später kratzend.

Das spezifische Gewicht ist nach Beckurts und Brüche[417]) 1,143 bis 1,151 (4 von 7 Fällen 1,149—1,150). Kohlmann[418]) fand für das aus Stengeln bereitete nicht offizinelle Harz (Resina Jalapae e tubere levi) ein wesentlich niedrigeres spezifisches Gewicht (1,047) als für das Harz aus den Knollen (das offizinelle Resina Jalapae e tub. ponderoso). Ein mit Tierkohle gereinigtes Harz kam auch unter dem Namen „Jalapin" in den Handel.

Chemische Zusammensetzung. Der Hauptbestandteil ist das Konvolvulin", dessen Konstitution noch nicht bekannt ist. Hoenel[419]) fand als Spaltprodukte des Konvolvulins Methyläthylessigsäure und Konvolvulinsäure. Letztere erwies sich als eine Glukosidsäure, die in Zucker und eine Oxypentadezylsäure zerlegt werden konnte. Nach Kroner[420]) wird durch Barythydrat zuerst Methyläthylessigsäure, $(C_2H_5) \cdot (CH_3)\ CH \cdot COOH$, dann durch überschüßiges $Ba(OH)_2$ α-Methyl-β-Oxybuttersäure, $CH_3 \cdot CH\ (OH) \cdot CH\ (CH_3)\ COOH$, und beim Erhitzen weiterhin Tiglinsäure, $CH_3CH : C\ (CH_3)\ COOH$, abgespalten.

Kennzahlen und Untersuchung. Für die Säure- und Verseifungszahlen finden sich recht verschiedene Werte

417) Beckurts und Brüche, Arch. Pharm. 230. 89.
418) Kohlmann, Arch. Pharm. 178. 67.
419) Hoenel, Arch. Pharm. 1886, 647.
420) Kroner, Arch. Pharm. 1900, 373.

angegeben. Es ist dies wohl z. T. auf eine verschiedene Herstellungsweise und Behandlung, teilweise wohl auch auf verschiedene Zusammensetzung des Harzes zurückzuführen.

Beckurts und Brüche (a.a.O.), dessen Zahlen sich die von Kreml[431]) anschließen, fanden folgende Werte:

S.Z. = 11— 27
V.Z. = 125—140
D.Z. = 110—126.

Dagegen waren die entsprechenden Zahlen bei zwei von K. Dieterich selbst hergestellten Harzen:

S.Z. = 26— 29
V.Z. = 234—246
D.Z. = 207—217.

Nur die Säurezahlen zeigen halbwegs Uebereinstimmung. Als Verfälschungsmittel werden besonders Kolophonium, ferner auch Guajakharz und fremde Konvolulazeenharze genannt.

Kolophonium wird sich bei nicht allzu geringem Gehalt schon durch die Erhöhung der Säurezahl bemerkbar machen. Bei einem Harz, das zufällig die niedrigste bisher gefundene Säurezahl aufweist, würde schon ein Gehalt an 10% Kolophonium die S.Z. an die obere Grenze bringen und bei einem Harz von mittlerer Säurezahl (etwa 20) würde die Säurezahl durch 10% Kolophonium schon weit über das Maximum hinauskommen (ca. 35 betragen). Auch Galipot und andere Koniferenharze würden eine Erhöhung der Säurezahl bedingen. Guajakharz würde die Verseifungszahl herabsetzen, wenn die Dieterichschen Werte zu Grunde gelegt werden, was man wohl tun darf, da Dieterichs Werte der beiden aus verschiedenen Tuberae Jalapae hergestellten Harze sehr gut übereinstimmende Zahlen ergaben. Das Harz soll sich beim Erwärmen mit der 5fachen Menge Ammoniak (10prozentig) lösen, ohne zu gelatinieren (was z. B. bei Gegenwart von Kolophonium der Fall ist). Die oft zu findende Angabe, daß die Lösung beim Ansäuern keine Ausscheidung gibt, ist irrtümlich, worauf u. a. besonders auch K. Dieterich hinweist.

Nach Erfahrung des Verfassers kann man aber durch etwa ½stündiges Erwärmen mit 10prozentiger Kalilauge eine Lösung erhalten, die beim Ansäuern klar bleibt oder nur diffuse Trübung annimmt. Jedenfalls wird man bei einigermaßen stärkeren Ausscheidungen Verdacht auf Verfälschung haben müssen.

Anforderung des D.A.B. VI. Das Jalapeharz soll sich leicht in Alkohol, aber nicht in Schwefelkohlenstoff lösen. Die Säurezahl soll höchstens 28 betragen.

431) Kreml, Notiz. zur Prüf. der Arzneimittel 1889, 39.

In einer verschlossenen Flasche wird 1 g gepulvertes Jalapeha mit 10 g Aether etwa sechs Stunden lang unter häufigem Schütteln b handelt. Dann wird filtriert und Rückstand und Filter mit 5 cc Aether nachgewaschen. Das Filtrat wird eingedampft, der Abdamp rückstand getrocknet. Er darf höchstens 0,1 g betragen. Der Rückstan wird in einigen ccm Alkohol gelöst und mit der Lösung ein Streife Filtrierpapier getränkt. Dieser darf nach dem Trocknen beim Betupfe mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9) nicht bla gefärbt werden (Guajakharz).

Eine Anreibung von 1 g Jalapeharz mit 10 g Wasser von 8(muß ein farbloses Filtrat geben. Kocht man die Anreibung mit Wasse so darf sie nach dem Abkühlen durch Jodlösung nicht blau gefärt werden (Stärke).

1 g Jalapeharz darf beim Verbrennen höchstens 0,01 g Rück stand hinterlassen.

1 g Jalapeharz wird unter Umschütteln in 25 ccm Weingeis gelöst und mit 1 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge versetzt. Die Flüs sigkeit muß Lackmuspapier bläuen (die S.Z. ist dann unter 28

Verwendung. Das Harz war früher ein vielfac verwendetes Abführmittel. Seine abführende Wirkung b durfte aber der Gegenwart von Galle; bei deren Fehle im Darm (z. B. bei Ikterus katarrhalis) tritt keine erhel liche Wirkung ein. Bei Darmentzündungen unangebrach wird es als gut in ganz kleinen Dosen bei habituellen Ve stopfungen geschildert. Es dürfte heute wohl nur ausnahms weise Anwendung finden.

Die Jalapeknollen kamen um die Mitte des 16. Jah hunderts nach Europa; in der Mitte des 17. Jahrhundert waren sie in Deutschland schon im Handel. Erst im Jahr 1829 aber war man über ihre Abstammung orientiert[422]).

Jalapeartige Harze.

Mit dem Jalapeharz ist das Turpetharz von Ipomoea Turpethum Brown nahe verwandt. Das heut vom Markt längst verschwundene Harz wurde aus de Wurzel des in Ostindien beheimateten Baumes mit Al kohol extrahiert und in Stangen geformt. Es stellt ei braungelbes, fast geruchloses Harz von scharfem und bi terem Geschmack dar, das in Alkohol leicht, in Aethe wenig löslich ist.

Nach K. Dieterich hat es die Säurezahl 20—2 und die Verseifungszahl 160—165.

Eine Reihe von Samen von Konvolvulazeen ha H. C. Kassner[423]) untersucht und zwar von Ipomoea hederacea Jacq., Ipomoea muricata Jacq., Ipomoea pestigridis L., Ipomoea coccinea L. Di

---

[422]) Gilg-Brandt, „Pharmakognosie" 1922, 317.

[423]) Kassner, Pharm. Journ. 112, 155, 182, 207, 231, 306, 328, 35 nach Chem. Zentrbl. 1924, II, 59.

Samen enthalten ein fettes Oel und ein Harz, dessen Kennzahlen sich etwas von denen der anderen Arten unterscheiden. Ipomoea hederacea hat in den Samen etwa 2% eines glukosidischen Harzes, das aber nicht identisch mit dem Jalapeharz ist. Das Harz von Kaladana ist im Gegensatz zum Jalapeharz und Skammonium in Aether unlöslich. Die alkalische Lösung gibt beim Ansäuern sofort eine Trübung. Das Reinharz hat ähnliche Wirkung wie Jalapeharz, obwohl es glukosidfrei ist; rohes Harz wirkt bedeutend schwächer.

Orizabaharz von Ipomoea orizabensis Led. wird auch als „falsche Jalape“ oder als „mexikanisches Skammonium“ bezeichnet.

Resina Soldanellae wird wie das ihm ähnliche Jalapeharz durch Extraktion der Wurzel aus der Convolvulacee Calystegia Soldanella R. Br. gewonnen. Es stellt ein gelblichgraues Harz dar, ist durchscheinend, riecht aromatisch und ist geschmacklos. Es schmilzt bei 113°, ist rechtsdrehend, in Alkohol, Aether, Chloroform, nicht aber in Petroläther löslich. Die wirksamen Bestandteile sind Glykoside. Das Harz (oder die Pflanze) wird von französischen Aerzten neuerdings wieder als Purgiermittel empfohlen. Die Menge des Harzes in der Wurzel beträgt 11—12%, aber auch die übrigen Pflanzenteile enthalten Harz [424]).

2. Skammonium (Resina Scammonium).

Skammonium ist das Harz vom Convolvulus Scammonia L. Das Harz wird durch Einschnitte in die frische Wurzel gewonnen, sowie durch Extraktion der Wurzel. Nach H. Deane und W. E. Edmonton [425]) gibt die Extraktion in einem kleineren Extraktionsapparate bessere Ausbeuten als beim Extrahieren in größeren Apparaten.

Die wichtigsten Sorten des jetzt wenig mehr vorkommenden Harzes sind das Aleppo-Skammonium und das Smyrna-Skammonium. Ersteres stellt grünlichgraue, undurchsichtige, unregelmäßig geformte, kantige Stücke dar, deren Bruchstellen Wachsglanz zeigen. Das Harz hat stark kratzenden Geschmack. Mit Wasser gibt es eine Emulsion.

Smyrna-Skammonium ist dunkler als Aleppo-Skammonium. Es ist fast schwarz. Die Stücke sind rundlicher, der Bruch ist etwas glänzender. Es gibt mit Wasser keine Emulsion.

---

[424]) Nach Hagers Handbuch der pharm. Praxis 1920, Ergänzungsband, 152.

[425]) H. Deane und W. E. Edmonton, Pharm. Journ. and Transact 1922, 82

Das durch Extraktion der Wurzel hergestellte Harz ist bedeutend reiner als das abgesammelte, das außerdem noch sehr verfälscht wird. Es kommt in außen matten, im Bruch glänzenden Stücken oder Stangen in den Handel.

Die chemische Zusammensetzung ist noch wenig erforscht. Der Hauptbestandteil ist Skammonin, das mit Jalapin und Orizabin (s. Jalapeharz) identisch ist.

Von einem guten Harz kann nach K. Dieterich verlangt werden, daß es höchstens 8% Asche und 75—80% Aetherlösliches enthält. Andere Autoren geben sogar 85% an. Von Kennzahlen werden angegeben[426]:

S.Z.	8— 14
V.Z.	180—185
D.Z.	171—172.

Als Verfälschungsmittel werden Guajakharz, Kolophonium, Mastix und Sandarak genannt. Guignes gibt folgende Reinheitsprobe an:

Kochen des Harzes mit Alkali und Ansäuern. Reines Skammonium bleibt dann gelöst, fremde Harze scheiden sich aus (mit Ausnahme anderer Konvolvulazeenharze, Verf.).

Skammoniumharz ist, wie die Wurzel selbst, bereits in alten Zeiten als drastisch wirkendes Purgiermittel benutzt worden. Es ist heute nahezu verschwunden.

Afrikanisches Skammonium von Ferula communis L. var. brevifolia gibt nach der britischen Pharmakopoe zum Unterschied von dem obigen mit unterchlorigsaurem Natron keine Rotfärbung.

q) Compositae.

Laktukarium.

Laktukarium ist der eingetrocknete Milchsaft der Linguliflore Lactuca virosa L. Man unterscheidet Lactucarium germanicum, das namentlich im Rheinland (Zell an der Mosel) gewonnen wurde, Lactucarium anglicum, das ebenfalls von Lactuca virosa stammt, während das Lactucarium gallicum entweder ein trockenes Extrakt aus Lactuca altissima Bieberstein oder der Milchsaft von Lactuca sativa ist.

Das deutsche Laktukarium stellt braungelbe hygroskopische Stücke von wachsartigem Bruch dar. Der Geschmack ist kratzend bitter, narkotisch.

[426]) Kreml, nach K. Dieterich „Analyse der Harze".

Englisches Laktukarium bildet ungleichmäßige Körner, meist dunkler als das deutsche, matt zerreiblich und nicht hygroskopisch.

Das französische Laktukarium ist vielfach eine zähe Masse und sehr dunkel gefärbt.

Chemische Zusammensetzung. Von den Bestandteilen sind die meisten gut kristallisierend, doch ist ihre Zusammensetzung nicht genau bekannt. Es wurden ein Bitterstoff, Laktuzin $C_{11}H_{14}O$ gefunden, ferner eine bittere, kristallisierbare Säure, Laktukasäure, und ein indifferenter, gleichfalls kristallisierender Körper, Laktukon, nach Ludwig $C_{15}H_{24}O$, nach O. Schmidt $C_{19}H_{30}O$. Ferner soll Asparagin, Kautschuck und Mannit vorhanden sein.

Laktukarium ist in Wasser, Aether und Alkohol nur teilweise löslich. Nach Kreml soll der mit einem Gemisch von 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Chloroform erhaltene Extrakt mindestens 50%, meistens 55—70% betragen.

K. Dieterich untersuchte 5 deutsche und 3 englische Sorten, bei denen er die Harzzahl und die Gesamt-Verseifungszahl bestimmte (Methode wie bei Ammoniakum). Bei einer Probe „in massa" fand er:

H.Z. rund	155
G.V.Z.	167,5
G.Z.	12,5.

Bei den vier Proben „pulvis" fand er für die H.Z. zwischen 162 und 250, für die G.V.Z. 185—312 und für die G.Z. ca. 10—61. Bei diesen vermutet K. Dieterich Verfälschung mit Kolophonium, doch erscheint es sehr wohl möglich, daß die hohen Zahlen durch Oxydation des Pulvers an der Luft bewirkt sind.

Für das englische Laktukarium stimmen bei zwei von Dieterich untersuchten Proben die Zahlen recht gut überein: H.Z. 51 bzw. 67, G.V.Z. 77 bezw. 75, G.Z. allerdings 26 bzw. 8. Das dritte englische Laktukarium hatte dagegen H.Z. 225, G.V.Z. 235, G.Z. 10 (rund).

Der Aschengehalt soll nicht mehr als 7,5% betragen. Das früher offizinelle Laktukarium wurde als narkotisches Mittel und als Mittel gegen Asthma angewendet.

Gelegentlich wurden Verfälschungen mit Brotkrumen gefunden, die sich schon durch die Stärkereaktion, sowie mikroskopisch zu erkennen geben würden.

Im Laktukarium ist auch ein Ester vorhanden, der bei der Verseifung neben Essigsäure einen Alkohol („Laktukol") liefert. Nach privater Mitteilung von Prof. Dr. K. H. Bauer ist das Laktukol isomer mit den Amyrinen und liefert bei der Reduktion einen Kohlenwasserstoff gleicher Zusammensetzung wie ihn die Amyrilene aufweisen.

IV. Stocklack und Schellack.

Der Rohstoff, aus dem der Schellack hergestellt wird,, ist der **Stocklack**. Früher und noch bis vor kurzem, wurde der Stocklack für ein pflanzliches Produkt oder wenigstens für ein Gemisch von Pflanzen- und Tierexkret gehalten, das durch den Stich der „Lacklaus“ (*Tachardia lacca*) in die Zweige verschiedener Bäume erzeugt würde. Die Arbeiten mehrerer Entomologen, namentlich des englischen Staatsentomologen E. P. **Stebbing**, haben aber einwandfrei ergeben, daß der Stocklack ausschließlich ein tierisches Produkt ist[427]). Seine Entstehung wird von ihm etwa in folgender Weise geschildert:

Die weiblichen Larven des Insektes stechen mit ihrem Saugrüssel die Pflanze an, um deren Saft aufzusaugen. Unmittelbar daran anschließend scheiden sie eine harzartige zähflüssige Abscheidung aus, die bald das Tier und den Zweig umhüllt und rasch zu einer festen Masse eintrocknet. Das rasch verlaufende Wachstum läßt innerhalb etwa eines Monats aus der weniger als 1 mm großen Larve das ca. 2 mm große unbeflügelte und unbewegliche Weibchen entstehen, das dann immer unförmiger und dicker wird und endlich mehr einem Lackklümpchen als einem Tier gleicht. Die Männchen, die beim Schwärmen der Larven später als die Weibchen erscheinen, befruchten diese ungefähr nach 2 Monaten. Die Männchen der zweiten Larvengeneration sind beflügelt. Die Männchen sondern ebenfalls Lack ab, wenn auch weit weniger als die Weibchen. Nach der Befruchtung schwillt das Weibchen zu einer unförmigen Masse auf, die fast ganz vom Eierstock erfüllt ist. Das Weibchen produziert bis zu tausend Eier, die in einer prächtig rot gefärbten Flüssigkeit eingebettet sind. Die Lackabscheidung des Weibchens setzt sich noch 2½ Monate nach der Befruchtung fort, dann hört sie auf, und das Weibchen nimmt auch keine Nahrung mehr auf. Inzwischen sind die Eier gereift. Beim Ausschlüpfen der Larven bleibt das Weibchen dann als tote Hülle zurück.

---

[427]) Nach **Somayajulu** (Journ. Indian. Ind. science nach Zentrbl. 1925. I. 2261) hängt die Zusammensetzung des Stocklacks deutlich mit der Art der Pflanze und des Insektes zusammen.

Tschirch sieht als den eigentlichen Lieferanten des wasserlöslichen Farbstoffes, des Stocklacks einen hefeartigen Symbionten an. Das Zustandekommen von Anthrachinonfarbstoff gebrauche nämlich die Hilfe der Pflanze.

Das Schwärmen der Larven findet zwei- bis dreimal im Jahre statt. Viele Larvenschwärme gehen teils aus Nahrungsmangel auf der Wanderung nach einer Futterstelle ein, teils werden sie durch andere Tiere vernichtet.

Die Insekten sind nicht an bestimmte Bäume gebunden, sondern siedeln sich auf solchen ganz verschiedener Art und Gattung an. Die Güte des Lackes ist aber mit abhängig von der Art des Wirtbaumes.

Lack von Schleicheria trijuga Willd. (ind. Kusumi) gilt als beste Sorte. Weiter sind als besonders bevorzugte Bäume zu nennen: Butea frondosa Roxb. (ind. Pala, Panas, Dhak, Chevla), Zizyphus jujuba Lam. (ind. Ber. Kul) Zizyphus xylopyrus Willd. (ind. Babul, Kikar), Ficus religiosa L. (ind. Pipal), die den an Farbstoff ärmsten Lack liefert, während Pithecolobium species den an Farbstoff reichsten Lack gibt. Ferner ist noch zu nennen, ohne die Reihe damit etwa zu erschöpfen: Cajanur indicus Spreng (ind. Arhar, Tuar). S. Mehdi Hassan[428]) führt 60 Wirtspflanzen an.

Gewinnung des Stocklacks: Das Absammeln des Lackes geschah früher, als der Farbstoff des Stocklackes, das lac-dye, noch höher im Preise stand, etwa 14 Tage vor dem Ausschwärmen der jungen Insekten. Jetzt wird auf den Farbstoff keine Rücksicht mehr genommen und der Stocklack unter besseren Bedingungen erst nach dem Schwärmen der Insekten gesammelt.

Nur die zur Zucht (Inokulation) verwendeten Zweige müssen natürlich vorher gebrochen werden. Die für diesen Zweck bestimmten Zweige werden in Stücke von 12—20 cm zerbrochen und mittels Gras oder anderen passenden Pflanzenteilen zusammengewickelt. Sie werden dann an geeignete Zweige der ausgesuchten Bäume gebunden, um die Insekten dort zur Ansiedelung zu bringen.

Zur Herstellung von Schellack erfährt der Stocklack folgende Behandlung:

1. Entfernung des Stocklackes von den Zweigen,
2. Sortierung und Zerkleinern.
3. Waschen (Entfernung des Farbstoffs),
4. Schmelzen und Filtrieren,
5. Ueberführen in Blatt- und Knopfform.

Die Entfernung des Lackes von den Zweigen läßt sich bei Stocklack von Schleicheria trijuga und Butea frondisa leicht mit der Hand bewerkstelligen, bei Zizyphus jujuba werden Messer zu Hilfe genommen. Die

[428]) S. Mehdi Hassan, Bullet. 2 of the Departement of Ind. and Comm. H. E. H. the Nizams Governement. Hyderabad 1924.

Zerkleinerung geschieht mit Hilfe von Steinmühlen, die den Namen „Dhenkli" führen. Der Rohlack darf weder größerer Sonnenwärme ausgesetzt werden, weil es sonst blockt, noch in luftdichten Behältern verpackt werden, weil die noch vorhandenen Pflanzenteile sonst eine Gärung durchmachen, die den Wert des Lacks verringert. Der zerkleinerte Lack heißt Körnerlack (seedlac).

Ueber die Art des Waschens, das den wasserlöslichen Farbstoff des Stocklackes entfernen soll, werden verschiedene Angaben gemacht. Man liest, daß Sodalösung verwendet wird. Mehdi-Hassan (a. a. O.) gibt an, daß das Monohydrat vom Natriumkarbonat als bestes Waschmittel gilt, wenn es über den Körnerlack (seedlac) gestreut wird (800 g auf 100 kg) und dann Wasser hinzugegeben wird. Jedoch soll meistens nur Wasser genommen werden. Bei primitiver Schellackbereitung wird der Körnerlack in Wannen durch Treten mit warmem Wasser gewaschen. Der Prozeß wird so oft wiederholt, bis das Wasser keinen Farbstoff mehr aufnimmt. Ein indischer Wäscher bewältigt täglich 40—60 kg. Besondere Hochleistungen, wie sie Annamiten aufweisen, waren 80 kg.

Beim Waschen findet die größte Gewichtsabnahme statt, da hierbei der wasserlösliche Farbstoff, Eiweißstoffe, Zucker, lösliche Salze usw. ausgewaschen werden.

Schmelzen und Filtrieren. Die Herstellung des Schellacks war lange Zeit ein Geheimnis. Was darüber bekannt wurde, war ziemlich spärlich. Eine genaue Beschreibung mit allen Details gab Misra[429]).

Der Körnerlack wird in drei Arten nach der Größe der Körner sortiert: Große Körner, ausschließlich für „Superior" Qualität bestimmt, mittlere und kleine Körner, die zur Herstellung von TN-Schellack dienen (siehe unten), und „Staub" der zur Herstellung von Knopflack verwendet wird.

Der Körnerlack wird in Baumwollschläuche gefüllt, die in Cawpur angefertigt werden. Ihre Länge ist in verschiedenen Gegenden verschieden und variiert zwischen 6 und 14 m, meistens um 9 m, während der Durchmesser etwa 5 cm beträgt. Häufig wird dem Körnerlack etwas Kolophonium zugesetzt, um leichteres Schmelzen zu erzielen, bisweilen auch Auripigment, um eine hellere Färbung zu erreichen (s. a. u. Handelssorten). Die gefüllten Schläuche werden an einem Ende festgebunden oder auch von einem Manne gehalten, während am anderen Ende ein Mann („Karigar" genannt) mit Hilfe eines klammerartigen hölzernen Instrumen-

[429]) Misra, Bullet. Nr. 28, d. „Agricultur Research Instit." in Pusa.

tes den Schlauch nach einer Richtung dreht, so daß dieser tordiert wird. Der Schlauch befindet sich dabei über einem offenen Kohlenfeuer, das in der Nähe des festen Schlauchendes angeordnet ist. Der schmelzende Lack tritt infolge der Torsion des Schlauches durch das Gewebe und fällt auf eine Art Steinpflaster, das um den Ofen angebracht ist. Von diesem nimmt ein anderer Mann den etwas abgekühlten, plastisch gewordenen Lack ab und streicht ihn mit einem spachtelartigen Instrument auf Tonzylinder, die mit warmem Wasser gefüllt sind, aus, bei noch primitiverer Herstellung auch auf flache Blätter und dergl. Wenn Granat- oder Knopflack hergestellt wird, ist die Behandlung hiermit zu Ende. Für die anderen Sorten findet noch eine weitere mechanische Behandlung des Schellacks statt. Der Schellack wird nochmals erwärmt und ein Mann (der „Bhilwaya") nimmt ihn in zusammengekauerter Haltung zwischen Füße, Hände und Mund und streckt ihn, sich aufrichtend aus zu etwa 5 Fuß langen und 6 Fuß breiten Streifen. Nach dem Erkalten werden fehlerhafte Stellen ausgebrochen und bei einer anderen Partie Körnerlack nochmals mit verarbeitet.

Maschinelle Gewinnung von Schellack aus Stocklack wird nur von wenigen Firmen betrieben, von denen Angelo Bros, Ltd. und J. Gaulston Esq. die bedeutendsten sind. Die mechanische Gewinnung unterscheidet sich im Prinzip nur wenig von der geschilderten primitiven Methode. Das Waschen geschieht in Waschtrommeln, das Schmelzen mittels Heißdampf. Die Klärung durch Absitzen oder auch durch Pressen durch Baumwollfilter. Der geklärte Lack wird auf Zinkzylinder gestrichen, die mit warmem Wasser gefüllt sind, das allmählich durch kaltes ersetzt wird.

Nguyen-Nang-Tinh schlägt folgendes Verfahren zur Gewinnung von Schellack aus Stocklack vor (Franz. Patent 586 063 v. 3/2 1923):

Roher Stocklack wird unter Zusatz von Wasser zu mehr oder weniger feinen Körnern vermahlen und diese gründlich mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos bleibt. Nun wird mit einer kochenden konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat übergossen, und unter Rühren siedendes Wasser bis zur Lösung zugesetzt.

Die filtrierte Lösung wird kochend in kleinen Anteilen mit Salzsäure versetzt und der ausfallende Schellack in der sauren Lösung zerkleinert. Das Harz wird zur Reinigung nochmals mit Wasser ausgekocht und dann in Schalen aus Zink oder Kupfer bis zum Klarwerden des

Harzes auf 100° erhitzt. Schließlich wird das geschmolzene Harz auf Marmorplatten ausgegossen oder unter mäßigem Erwärmen zu dünnen Blättchen ausgezogen.

Sorten des Schellacks. Der Schellack wird im Handel in verschiedenen Sorten geführt, die sich teilweise durch ihre Form unterscheiden. Den Körnerlack lernten wir bereits kennen. Granat- und Knopflack haben ihren Namen von der Farbe, bzw. der Form erhalten. Ebenso ist ohne weiteres verständlich, was man unter Orangelack versteht. Neben solchen Klassenbezeichnungen, wie man sie nennen könnte, sind aber noch andere Bezeichnungen im Gebrauch.

Außer bestimmten Firmenmarken ist die allgemeine Bezeichnung der als Standard anzusehenden Sorte „T.N."-Schellack. Die Bedeutung dieser Buchstaben ist nicht bekannt. In Amerika deutet man sie als „truly native", während man in England das Zeichen als alte Herstellermarke ansieht und ihr die Bedeutung „Taluram Naturam, manufacturer of Belapur" oder „Triloki Nath, Bengali" beilegt.

Eine andere „unpersönliche" Marke wird als „Standard I" bezeichnet. Diese ist heller als „T.N." und zeigt weniger Verunreinigungen. Insbesondere soll diese Marke frei von Kolophonium sein, was man von „T.N." nicht unbedingt verlangen kann. Ein Gehalt von 3% Kolophonium gilt im allgemeinen beim Schellack als nicht zu beanstanden.

Die hellsten Sorten werden als „Lemonschellack" bezeichnet. Andere Sorten werden mit „H.G."=high grade of orange), M.G. (=medium grade of orange) usw. bezeichnet. Die letztgenannte ist meistens aurpigmenthaltig. Das Zufügen des Aurpigments soll dem Lack eine schöne Farbe verleihen. Die Lösung eines solchen Schellacks ist aber oft viel dunkler und unansehnlicher als die eines ungeschönten äußerlich unansehnlicheren Schellacks.

W. Bayley Parker gibt für einige Marken folgende Bedingungen an:

	Reiner Knopflack	Schwarzer Knopflack	Reiner Lemon-Schellack	Reiner Orange-Schellack	TN-Standart
Äusseres	rundliche Stücke, etwa 4 bis 12 cm Durchmesser und 0,3 bis 1 cm Dicke.	wie 1	dünne Blättchen	dünne Blättchen	Blättchen

	Reiner Knopflack	Schwarzer Knopflack	Reiner Lemon-Schellack	Reiner Orange-Schellack	TN-Standart
Farbe	halbdurchsichtig klar rot oder gelbbraun.	dunkelrot bis schwarzbraun in dünner Schicht halbdurchsichtig	klar hellgelb durchscheinend	hell orange durchscheinend	dunkel orange halbdurchscheinend
Kolophonium .	nicht statthaft	max. 2 %	nicht zulässig	nicht zulässig	max. 3 %
Asche	max. 0,6 %	2 %	0,7 %	1 %	1,5 %
Säurezahl.....	„ 66	66	60	wie bei 3	wie bei 1
Verseifungszahl	„ 225	225	200	„ „ 3	„ „ 1
Wachsgehalt ..	min. 3 % max. 6 %	min. 3 % max. 10 %	wie bei 1	min. 3 % max. 8 %	min. 3 % max. 9 %

Bei allen Sorten wird verlangt, daß eine Lösung von 160 Teilen Schellack (Gew.-Tle.) in 246 Teilen Sprit ($d_{15,5}$ = 0,820) bei 15,5° durch 12stündiges Stehen unter häufigem Umschütteln hergestellt, eine durchschnittliche Dichte von 0,925 bei 15,5° habe. Die Lösung soll leicht durch ein 60iger Maschendrahtsieb laufen und darf beim Stehen keinen Niederschlag geben oder ungelöste Teilchen enthalten (natürlich außer dem suspendierten Wachs, das sich übrigens allmählich absetzt. Verf.).

Schellackbleichung.

Auch die hellsten Sorten des Schellacks haben noch eine merkliche Eigenfärbung, die zwar für manche Zwecke völlig belanglos ist, aber in vielen Fällen, z. B. bei der Politur sehr heller Hölzer, bei Spritlacken mit zarten Farben usw., doch noch stört. In solchen Fällen bleicht man den Schellack.

Man hat vorgeschlagen, ihn durch Behandeln mit Kohle in alkoholischer Lösung zu entfärben, ein Verfahren, das aber weder seiner Wirkung noch seiner Rentabilität nach praktisch in Frage kommt. Auch Verschmelzen des Schellacks mit Fetten und deren Extraktion mit Petroläther hat man zur Beseitigung des störenden Farbstoffes empfohlen (DRP. 205 472). Alle diese Verfahren sind aber wenig oder gar nicht zur Anwendung gelangt. Die einzigen Verfahren, die in großem Maßstabe benutzt werden, sind die Bleichungsverfahren mit Chlor oder unterchlorig-

sauren Salzen. Zu diesem Zweck verfährt man so, daß man den Schellack — gewöhnlich einen vom wasserlöslichen Farbstoff (s. o.) befreiten Körnerlack — in Sodalösung löst, etwa 5 Teile Schellack in 12 Teilen 15prozentiger Sodalösung. Zu dieser Lösung fügt man eine frisch bereitete Lösung von Natriumhypochlorit hinzu, die man durch Umsetzen von 5 Teilen Chlorkalk mit der nötigen Menge Sodalösung hergestellt hat. Man kann die Bleichung sich nun entweder in der alkalischen Lösung vollziehen lassen, oder man säuert mit Salzsäure an, bis eben eine geringe Fällung des Harzes eintritt, und läßt die so neutralisierte Lösung bis zur vollendeten Bleichung stehen. Dann wird durch hinreichenden Säurezusatz der gebleichte Schellack gefällt, mit Wasser zur Entfernung der Säure durchgeknetet und endlich zu zopfartigen Gebilden geformt.

Bisweilen behandelt man den gebleichten Schellack auch mit schwefliger Säure, oder es wird schwefligsaures Natrium dem ersten Waschwasser zugesetzt. Durch dieses Mittel, das die Nachwirkung überschüssigen aktiven Chlors verhindern soll, wird eine äußerliche Härtung und ein Schutz gegen Lichtwirkung angestrebt. Man hat das Bleichverfahren auch so ausgebildet, daß man den Schellack in Sodalösung löst und einen langsamen Chlorstrom oder auch, zur besseren Ausnutzung des Gases, einen mit unwirksamen Gasen verdünnten Chlorstrom durch die Lösung leitet. Wird das in der Sodalösung unlösliche „Schellackwachs" (s. später) vor der Bleichung abgeschöpft, so erhält man nachher „klarlöslichen gebleichten Schellack", da das Wachs, welches das trübe Aussehen der Schellacklösungen bewirkt, in Sodalösung, wie auch in Alkohol nicht löslich ist. Auch klarlöslichen, ungebleichten Schellack bereitet man auf diese Weise.

Aus der Herstellung erklärt sich leicht, daß gebleichter Schellack reichliche Mengen Wasser enthält. Feste Abmachungen über zulässige Wassergehalte liegen nicht vor. Meistens bewegt sich der Gehalt zwischen etwa 15 und 20%; Mengen von 30% und mehr sind nicht mehr als handelsüblich anzusehen. Eine Zeit lang taten sich kleine Schellackbleichereien auf, die die Bleichung umsonst ausführten und sogar mehr Gewicht ablieferten, als sie empfingen. Ließ man 30% Wasser in der „Puppe", was äußerlich kaum zu bemerken ist, so konnte man, wie leicht zu berechnen ist, 116 kg gebleichte Ware aus 100 kg roher herstellen und dabei 10% dieser einbehalten, was zu Zeiten ein recht anständiges Honorar für die Bleichung bedeutete. Naive Verbraucher freuten sich dabei über die menschenfreundliche Beschenkung durch derartige Bleichereien, so daß beiden Teilen geholfen war.

Der gebleichte Schellack hat zunächst die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie Orangeschellack. Auch die Kennzahlen sind ziemlich unverändert, sie bewegen sich innerhalb der für ungebleichten Schellack gültigen Grenzen. Der Chlorgehalt ist nach Untersuchungen des Verfassers[480]) etwa 0,8—2,4%, meistens 0,9—1,2%. Vaubel[481]) fand bis zu 1,26%. Nach Farner[482]) findet sich in allen Teilen des Schellacks, die man bei Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln erhält, Chlor, was Tschirch bestätigt.

Die anfänglich bestehende Alkohollöslichkeit des gebleichten Schellacks verliert sich aber im Laufe der Zeit. Diesen Uebelstand versucht man dadurch zu verhindern, daß man den gebleichten Schellack unter Wasser aufbewahrt. Es handelt sich dabei aber nicht um ein völliges Vermeiden des Unlöslichwerdens, sondern nur um ein Hinausschieben desselben. Der unlöslich gewordene gebleichte Schellack kann anfangs dann noch durch Quellenlassen mit Aether oder Mischungen aus Aether und Azeton und Zugabe von Alkohol nach erfolgter Quellung wieder löslich gemacht werden, jedoch geht allmählich auch diese Quellbarkeit zurück und der Schellack wird dann praktisch unlöslich.

Die Ursachen des Unlöslichwerdens, sieht Verfasser in kolloidchemischer Veränderung. (näheres siehe Kapitel: Die Harze als Kolloide). —

Zur Ergänzung der Angaben über die Löslichkeit des Schellacks und Stocklackes mögen die Befunde von Coffignier[483]) an vier Proben hier Platz finden. Die vier Proben waren:

1. Stocklack;
2. blonder Blätterlack;
3. Gebleichter Schellack;
4. rotbrauner, reiner Schellack nicht genau angegebener Art.

Coffignier bestimmte die Dichte, den Erweichungspunkt, Schmelzpunkt, die Säure- und Verseifungszahl, sowie die Löslichkeit. Die Resultate zeigt folgende Tabelle (die Zahlen auf ganze abgerundet).

---

480) H. Wolff, Kunststoffe.
481) Vaubel, Chem. Ztg. 1910, Nr. 112.
482) Farner, nach Chem. Zentrbl. 1899, I, 687
483) Coffignier, Bull. Soc. Chim. de France 1910, 1049.

	1	2	3	4
Dichte (16°)	1,009	1,036	unter 1[434])	—
Erweichung bei	65°	60°	55°	—
Schmelzpunkt	120°	115°	115°	—
Säurezahl	35	62	81	—
Verseifungszahl	174	205	236	—
°/₀ Unlösliches in:				
Alkohol	12	7	4	6
Holzgeist	8	7	5	—
Amylalkohol	4	3	1	—
Aether	83	76	78	82
Chloroform	76	66	67	63
Benzol	83	80	80	—
Azeton	44	38	19	—
Terpentinöl	89	86	91	—
Benzaldehyd	4	2	löslich	—
Anilin	2	löslich	„	—
Amylazetat	17	7	2	—
Tetrachlorkohlenstoff	88	93	90	93

Die Zusammensetzung des Stocklackes und Schellacks.

Die Zusammensetzung des Stocklacks ist etwa folgende:

Eigentliches Harz	65 — 80°/₀
Schellackwachs	4 — 8°/₀
Wasserlöslicher Farbstoff	0,6 — 3°/₀
Eiweiß, Zucker, lösliche Salze	2 — 6°/₀
Feuchtigkeit	1 — 4°/₀
In Wasser und heißem Alkohol unlösliche Teile (Tier- und Pflanzenteile)	7 — 18°/₀

Diese Zahlen sind auf Grund eigener Untersuchungen an authentischen Stocklacken zusammengestellt. Die Grenzen stimmen sehr gut überein mit Ergebnissen, die Tschirch und H. Schäfer[435]) kürzlich publiziert haben. Da die Untersuchungen dieser Autoren sehr ausführlich angestellt wurden und sie namentlich gut definierte Stocklacksorten zur Verfügung hatten, sind die von ihnen tabellarisch mitgeteilten Ergebnisse auf Seite 306 und 307 wiedergegeben.

[434]) Das unter 1 liegende spez. Gewicht ist wohl durch eingeschlossene Luft verursacht (W.).
[435]) Tschirch und Schaefer, Chem. Umschau 1925, 309.

Zusammensetzung von Stocklacken nach Tschirch und Schäfer.

	Feuchtigkeit	Zucker, Eiweiß lösl. Salze	Gesamtwachs	In heißem Alkohol lösl. Wachs	In heißem Alkohol unlösl. Wachs	Gesamtfarbstoff in Wasser löslich	Gesamtharz	In Aether lösl. Harz	In Aether unlösl. Harz	Rückstand
Normaler indischer Lack	2,92	2,49	6,20	5,17	1,03	2,12	77,93	8,11	69,82	8,14
Lack, gesammelt von Shorea Talura Beng	3,161	3,114	6,434	5,402	1,032	0,992	79,42	7,40	72,02	7,323
Lack, gesammelt von Ziziphus Xylop Damoli 1922	6,032	6,265	7,002	6,865	1,137	0,610	65,41	7,02	58,39	12,595
Männlicher Lack von Ficus Mysoreus	1,694	11,954	5,211	4,311	0,90	2,891	48,12	6,91	41,21	30,240
Weiblicher „ „ „ „ , Bengal	2,062	2,123	8,625	7,532	1,093	2,311	76,094	5,92	70,147	7,695
Ausscheidungen des geflügelten Insekts auf Ficus Mysor. März	4,002	13,987	5,625	4,812	0,813	2,612	47,48	7,29	40,19	25,232
Stocklack, ausgeschl. Beng	1,541	10,876	4,921	4,101	0,820	2,826	60,80	7,03	53,77	17,659
Brut Lack	3,222	3,445	6,012	5,003	1,009	1,992	75,75	6,73	69,02	8,766
Neuer Lack von Baumzweigen, Februar 1924	2,111	2,423	6,145	5,063	1,082	1,141	74,23	7,00	67,23	13,542
Siam Stocklack Nr. 121	2,795	5,555	6,333	5,299	1,034	1,986	71,08	6,52	65,56	11,423
„ „ „ 35	2,836	5,961	6,710	5,725	0,985	2,045	72,18	6,11	66,07	9,054
„ „ E. A. C.	1,995	5,005	6,054	5,000	1,054	1,695	72,68	6,32	66,36	12,021
„ „ Korat-Qualität	2,499	5,569	6,721	5,614	1,107	1,732	74,50	6,96	67,54	8,764
Lack von Schleicheria trijuga Schagpur. November 1922	1,872	2,000	6,542	5,498	1,044	2,134	78,54	6,99	71,55	9,036
Normal-Stocklack mit viel Zucker	3,625	4,819	6,391	5,289	1,102	1,302	75,02	7,11	67,91	8,277
„ „ ohne Zucker	3,011	2,126	6,232	5,134	1,095	2,650	75,58	6,98	68,60	9,622
Stocklack von Butea	1,603	1,962	6,336	5,236	1,100	1,987	75,92	7,12	68,8	11,123
„ „ „ mit Zucker	3,261	4,126	7,063	6,012	1,051	2,003	73,31	6.99	66,32	9,212
„ „ „ , Die einzelnen Tiere isoliert	2,127	2,237	6,277	5,165	1,112	1,923	80,35	7,17	73,18	7,544

Zusammensetzung von Stocklacken nach Tschirch und Schäfer. (Fortsetzung)

	Feuchtigkeit	Zucker, Eiweiß lösl. Salze	Gesamtwachs	In heißem Alkohol lösl. Wachs	In heißem Alkohol unlösl. Wachs	Gesamtfarbstoff in Wasser löslich	Gesamtharz	In Aether lösl. Harz	In Aether unlösl. Harz	Rückstand
Lack von Shorea Talura	2,306	2,550	6,962	5,912	1,050	2,032	76,55	7,14	69,41	8,766
„ der Lakshadia Mysor. An Shorea Talura 1923	2,326	2,469	6,242	5,135	1,107	1,695	78,71	8,93	69,18	7,923
„ „ „ „ „ „ „ August 1924	2,064	2,127	7,231	6,011	1,220	2,124	73,04	7,67	65,37	13,165
„ „ „ „ „ „ „ Mai 1924	2,807	2,216	6,665	5,520	1,145	1,342	77,41	6,93	70,48	9,203
Lack der Lakshadia Nagolensis an Shorea trijuga, von Baipur, Dezember	2,352	2,431	6,133	5,033	1,100	0,842	80,06	7,32	72,84	8,324
Dasselbe, Juni	3,111	3,444	6,369	0,980	0,980	0,722	77.28	6,97	70,31	8,886
Lack der Lakshadia Communis an Ficus Mysorensis	3,017	3,260	6,522	5,501	1,021	2,102	74,86	6,78	68,08	9.411
Lack der Lakshadia Communis an Ficus bengalensis von Hyderabad (1917)	2,875	3,823	6,761	5,651	1,110	2,402	75,94	7,30	68,64	8,195
Lack der Lakshadia Ficii an Acacia Catechu Kashmir, Juli 1924	2.465	2,522	6,197	5,128	1,069	0,812	78,16	7,11	71,05	8,963
Lack der Lakshadia Ficii an Acacia Catechu, Juli 1924	2,645	2,512	6,135	5,123	1,063	2,015	77,27	2,02	75,25	8,762
Lack, gesammelt von Acacia Arabica, Hyderabad 1922	2,295	2,324	7,123	6,010	1,012	0,751	78,53	7,07	71,46	8,651
Lack der Lakshadia Chinensis an Cajanus Indicus Refram	2,351	2,495	6,138	5,075	1,113	1,231	74,61	6,97	67,64	12,311
Gala-Gala (Java) unverarbeitet 1922	2,962	2,123	6,450	3,225	3,225	2,111	78,03	16,42	61,61	7,264
„ „ verarbeitet 1901	1,012	0,123	2,124	0,992	1,132	0,612	93,62	17,14	76,48	2,232

Interessant sind die Angaben von Tschirch und Schäfer über einen „männlichen" Lack (Nr. 4 der Tabelle) und über Ausscheidungen des geflügelten Insektes (Nr. 6). Beide zeichnen sich durch besonders große Mengen an unlöslichen Stoffen aus, sowie durch reichliche Mengen von Eiweiß und Salzen, die in ähnlicher Höhe von Tschirch und Schäfer sonst nur noch bei einem Stocklack (7) gefunden wurden.

Nach den Zahlen von Tschirch und Schäfer enthält das einwandfreie Schellackharz eine sehr konstante Menge an ätherlöslichen Bestandteilen, nämlich zwischen rund 8 und 12%, wobei in rund 65% der Fälle die Werte bei 9—10% liegen. Zum Vergleich möchte ich die entsprechenden Werte angeben, die ich bei 60 Stocklacken und 160 Schellacken verschiedener Sorten gefunden habe, deren Herkunft allerdings nicht so genau definiert ist, wie die Materialien, die Tschirch und Schäfer untersuchten. Es handelt sich aber um einwandfreie Handelswaren.

Aetherlösliches	Stocklack (bezogen auf das in heißem Alkohol Lösliche)	Orangeschellack	Lemonschellack
6— 8%	2 Proben	4 Proben	— Proben
8—10%	47 „	56 „	11 „
10—12%	8 „	38 „	23 „
12—14%	2 „	45 „	— „
14—16%	1 „	3 „	— „
	60 Proben	126 Proben	34 Proben

Man kann nach diesen Resultaten also etwa sagen, daß $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ des Schellacks in Aether löslich ist.

Die Menge des Wachses finden Tschirch und Schäfer gleichfalls recht konstant. Nur ganz vereinzelt liegen die Zahlen außerhalb der Grenzen von 5—7%. Untersuchungen an den oben erwähnten 60 Stocklacken, die ich seinerzeit anstellte, ergaben etwas weitere Grenzen, nämlich 3 bis 11%. Allerdings kamen die Werte 5—7% weitaus am häufigsten vor, wie folgende Aufstellung zeigt:

Wachsgehalt	3—5%	5—7%	7—9%	9—11%
Häufigkeit	8	41	7	3

Die Wachsgehalte bei den Schellacken lagen innerhalb der gleichen Grenzen, die Verteilung war aber etwas anders, indem nur in 2% der Fälle über 9% gefunden wurde, in 6% der Fälle 3—5% Wachs, in 67% lag der Wachsgehalt bei 5—7% und in 25% der Fälle bei 7—9%.

Chemische Zusammensetzung des Schellacks.

Die chemische Zusammensetzung des Schellacks weicht durchaus von der der übrigen Harze ab, wie ja auch der Schellack kein eigentliches Harz darstellt. Während die Harze, soweit man bisher erkannt hat, aus zyklischen Verbindungen bestehen, ist der Schellack zu einem erheblichen Teile ein aliphatisches Produkt. Diese Tatsache vermutete man schon lange, besonders deshalb, weil die Säuren des Schellacks sich im Gegensatz zu den übrigen Harzsäuren leicht verestern ließen. Augenfällig wurde der aliphatische Charakter des Schellacks aber erst durch die Isolierung der Aleuritinsäure durch Tschirch[436]), die er zwar richtig als eine Oxyfettsäure erkannte, deren Konstitution und richtige Kohlenstoffzahl aber erst von Harries und Nagel[437]) festgestellt wurde. Sie konnten mittels Phosphor und Jodwasserstoff die Aleuritinsäure zu Palmitinsäure reduzieren und fanden drei Hydroxylgruppen, so daß die Aleuritinsäure eine Trioxypalmitinsäure sein muß:

$$CH_3 (CH_2)_{11} (CHOH)_3 COOH.$$

Nur die Stellung der Hydroxylgruppen zu ermitteln gelang noch nicht. Da die Isolierung der Aleuritinsäure zur Identifizierung von Schellack unter Umständen wichtig sein kann, sei ihre Darstellung nach Harries und Nagel hier kurz geschildert:

Der möglichst fein gepulverte Schellack wird zunächst zur Darstellung des sogenannten „Reinharzes" unter häufigem Wechsel des Lösungsmittels mit Aether geschüttelt (Schüttelmaschine). Der Rückstand wird in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Nach mehrfachem Umfällen wird mit $^5/_n$-Kalilauge übergossen und die entstehende Lösung stehen gelassen. Nach 12 Stunden hat sich aleuritinsaures Kali in körnigen Kristallen abgeschieden. Aus dem abgepreßten und in Wasser gelösten Salz wird durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure die freie Aleuritinsäure gewonnen und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Essigäther-Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, gereinigt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure ist 100—101°, die Säurezahl 184,2.

Für den qualitativen Nachweis von Schellack in Harzen ist die Methode von Harries und Nagel, obwohl sie die beste Ausbeute gibt, vielfach schwer durchzuführen. Man kann in folgender Weise verfahren:

5—10 g des Harzgemisches werden in 20—25 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 15—25 ccm $^2/_n$-Kalilauge eine Viertelstunde am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt. Dann gibt man nach genauer Neutralisation etwa 50 ccm Wasser hinzu und dampft den Alkohol auf dem Wasserbade fort. Nun verdünnt man mit Wasser auf etwa 100 ccm, säuert schwach an, kocht unter Zusatz von Tierkohle kurz

[436]) Tschirch, „Harze und Harzbehälter".
[437]) Harries und Nagel, Chem. Umschau 1922, 135.

auf und filtriert durch einen Heißwassertrichter. Die beim Abkühlen ausfallende Aleuritinsäure kristallisiert man aus Essigäther um und prüft nach dem Trocknen den Schmelzpunkt und die Säurezahl.

Fällt Aleuritinsäure nicht aus, dann filtriert man von etwa ausgefallenen harzigen Stoffen ab, gibt die Lösung in einen Scheidetrichter und gibt so viel Aether hinzu, daß oben eine dünne Schicht Aether bestehen bleibt. Selbst bei geringen Schellackmengen bildet sich an der Trennungsfläche Wasser-Aether eine geringe Schicht von Aleuritinsäure, die gewöhnlich in mikroskopisch kleinen, aber sehr charakteristisch gestalteten Drusen kristallisiert ist.

Die Kristallschicht saugt man ab. Meistens zeigt sie direkt den richtigen Schmelzpunkt und die richtige Säurezahl.

Harries und Nagel fanden dann außer der Aleuritinsäure noch eine andere wohldefinierte Säure [498]: Wenn die Mutterlauge von der Gewinnung der Aleuritinsäure (durch Behandeln des Schellacks mit Kalilauge) angesäuert und ausgeäthert wurde, so geht diese Säure in den Aether über. Die schwierige Isolierung geschah in der Weise, daß die ätherische Lösung mit Barytwasser geschüttelt wurde, wodurch die Säure, sowie noch geringe Mengen von Aleuritinsäure in wasserlösliche Bariumsalze übergeführt wurden. Wenn nun in die barytalkalische Lösung Kohlensäure geleitet wurde, so riß das ausfallende Bariumkarbonat einen Teil der färbenden Substanz mit. Beim Eindampfen des Filtrats von $BaCO_3$ schieden sich noch Flocken von aleuritinsaurem Barium ab. Aus dem Filtrat vom aleuritinsauren Barium endlich wurde die Säure durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen und mit 3% Salzsäure enthaltendem Methylalkohol verestert. Der Ester erstarrte beim Anreiben mit Aether und konnte aus Essigäther umkristallisiert werden. (Schmp. 149°, $[\alpha]D20° = +32{,}61$, Sdp. bei 0,1 mm 284—286°). Durch Verseifen des Methylesters wurde dann die Säure, die die Autoren „Schellolsäure" nennen, gewonnen. Sie kristallisiert in Blättchen, die aus wenig Wasser umkristallisiert werden können. Sie ist in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich, schwerer in Aether, Essigäther, Chloroform, unlöslich in Ligroin. In Lösungen von primärem Natriumkarbonat löst sie sich unter CO_2-Entwicklung leicht auf. Der Schmelzpunkt ist 199,5—201°; bei 202—203° zersetzt sich die Säure.

Die Formel der Schellolsäure, $C_{15}H_{20}O_6$, wurde durch mehrere Derivate (Hydrazid, Diazetylverbindung usw.) bestätigt. Durch Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl wurde festgestellt, daß sie keine Laktongruppe enthält. Die Schellolsäure muß eine Doppelbindung enthalten, obwohl sie kein Brom addiert. Unter allem Vorbehalt glauben die Autoren die Säure vom Pyrenkern ableiten (wodurch sich die Eigenschaften erklären ließen) und sie etwa in folgender Weise formulieren zu können:

[498]) Harries und Nagel, Ber. 1922, 3833.

```
HOOC·CH     CH·COOH
    /   \   /   \
 H₂C     C       CH₂
  |      ||       |
HO·HC    C       CH·OH
    \   /  \    /
     CH      CH
     |       |
    H₂C      CH₂
       \    /
        CH₂
```

Von dem nicht kristallisierten Teil des Estergemisches, aus dem der Schellolsäureester auskristallisiert war, ging bei 0,1 mm 50% bei 180—210° über, der Rest erst bei 280 bis 300°. Den hochsiedenden Teil sehen die Verfasser als Schellolsäureester an. Aus dem niedriger siedenden Anteil wurde eine optisch inaktive Säure gewonnen, die noch nicht näher untersucht ist.

Da in keinem Teil bei der Zerlegung des Schellacks ein Harzalkohol gefunden wurde, liegt kein Ester vor (worauf man durch die hohe Differenzzahl des Schellacks kommen könnte), sondern nach Ansicht von Harries und Nagel eine laktidartige Verkettung von Oxysäuren, etwa von folgender einfachster Formulierung.

```
OC                                          CO
|  >C₁₈H₁₆(OH)-CO-O·C₁₅H₂₈(OH)<  |
O                                            O
```

Tschirch, der u. a. auch Monooxypalmitinsäure wahrscheinlich machte, stellt auch Molekülverbände nach Art der Folgenden zur Diskussion:

```
CxHy — CO — O                 CxHy — COO — CxHy
|             |               |              |
O — OC ——— CxHy    und        OH             COOH
```

Nagel[439]) hat dann durch Erhitzen von Aleuritinsäure mit Schellolsäure auch synthetisch ein Produkt erhalten, das durchaus die Eigenschaften des Reinharzes des Schellacks aufwies und so die Anschauung von Harries im Prinzip bestätigt.

Der Farbstoff des Stocklackes wurde von Tschirch und Lüdy[440]) untersucht. Dieser wasserlösliche Farbstoff (lac-dye) wurde von R. E. Schmidt[441]) Lackainsäure genannt und ihm die Formel $C_{16}H_{12}O_8$ gegeben. Er hielt ihn für verwandt mit dem Kochenillefarbstoff. Tschirch und Lüdy (a. a. O.) untersuchten einen gereinigten kristallisierten Farbstoff, der aus der wäßrigen Lösung durch Bleiazetat gefällt und dann durch Zerlegung des Bleisalzes mit Salzsäure enthaltendem Al-

---

439) Nagel, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzerns 1924, 2, 12 (III).
440) Tschirch und Lüdy, Helv. chim. Acta 1923, 994.
441) Schmidt, Dissertation Zürich 1887.

kohol wieder frei gemacht und aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Die Lösung der „Lackainsäure“ zeigte zwei Bänder im Absorptionsspektrum und zwar das eine bei 545—520 μμ, das andere bei 510—488 μμ. Das Absorptionsspektrum ist nach Tschirch dem der roten Hefen sehr ähnlich, jedoch verschieden von dem der Blutlaus (Schizoneura lanigera). In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Lackainsäure mit karminroter Farbe; Absorptionsbänder bei 590—560, 540—520 und 505—490 μμ. Die Lösung in Natronlauge war rotviolett; Absorptionsbänder bei 610—575, 555—533 und 510—490 μμ. In saurer Lösung schlug die Farbe in Gelb um. Salzsaure Lösung färbte Seide und Wolle sehr lichtecht orange. Durch Nachbehandlung mit verschiedenen Salzen konnten verschiedene Farben erzeugt werden, wie z. B. durch Chlorbarium oder Chlorkalzium ein leuchtendes Karminrot, durch Kupfersulfat Violett usw.

Durch Zinkstaubdestillation und Oxydation konnte die bereits von Tschirch früher ausgesprochene Vermutung bestätigt werden, daß es sich um ein Anthrachinonderivat handelt, doch konnte weder die Konstitution aufgeklärt noch eine Entscheidung darüber getroffen werden, ob die oben angeführte Formel von Schmidt oder die von Dimroth und Goldschmidt[443]) aufgestellte $C_{20}H_{14}O_{10}$ zutreffend ist.

Ganz etwas anderes ist der nicht wasserlösliche gelbe Farbstoff, der die charakteristische Farbe der ungebleichten Schellacksorten bedingt. Dieser wurde von Tschirch in der Weise isoliert, daß der mit Wasser ausgezogene Stocklack mit Alkohol extrahiert wurde und die erhaltene Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen wurde. Die abgeschiedenen Flocken wurden dann mit Sand vermischt und mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung kristallisiert der Farbstoff, von Tschirch als Erythrolakzin bezeichnet, in gelben Blättchen, die von anhängendem öligem Harz durch Chloroform zu trennen waren, keinen scharfen Schmelzpunkt hatten und bei Sublimation rote verfilzte Kristalle bildeten. Die Elementaranalyse ergab $C_{15}H_{10}O_6$. Die Lösung in Alkalien und Alkalikarbonaten war dunkelviolett (wie sich ja auch Schellack in alkalisch reagierenden Lösungen violett löst). In einer Lösung in Aether-Alkohol zeigte sich ein Absorptionsband bei 510—485 μμ auf Zusatz von NaOH bei 680—640, 610—590, 560—540 und 515—500 μμ. Die alkalische Lösung war unbeständig. Der Farbstoff gab ein Tetraazetylderivat, das in

[443]) Dimroth und Goldschmidt, Lieb. Ann. 1913 (399), 62, Chem. Zentrbl. 1913, II, 874.

grünen Täfelchen kristallisierte und sich mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löste. Nach Elementaranalyse, Molekulargewicht, Azetylierung und der Art der Farbenumschläge liegt nach Tschirch ein Tetraoxymethylanthrachinon vor: $C_{15}H_6O_2(OH)_4 . H_2O$. Da Tschirch selbst die Stellung der Hydroxylgruppen und der Methylgruppe als noch völlig ungewiß bezeichnet, ist eine Wiedergabe der von ihm entworfenen Konstitutionsformel überflüssig.

Weiter konnte Tschirch auch den Riechstoff des Schellacks kristallisiert erhalten:

Aus der Chloroformlösung, die bei der Reinigung des Erythrolakzins vom obigen Harz abfiel, wurde das Chloroform abgedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung mit Bleiazetat gefällt. Dann wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und der Alkohol abgedampft. Der Rückstand wurde in Kalilauge gelöst und die Lösung mit Aether extrahiert. Der Riechstoff ging in den Aether über, aus dem sublimierbare farblose Tafeln kristallisierten, die beim Erhitzen Schellackgeruch gaben. Aus der alkalischen Lösung konnte dann noch mit Chlorkalzium ein Gemisch von Mono- und Dioxypalmitinsäure als Kalksalze gefällt werden. Diese Fettsäuren können als Laktide oder auch esterartig gebunden sein.

Auch das Schellackwachs, d. h. der alkoholunlösliche Teil des Schellacks wurde von Tschirch und Lüdy näher untersucht (a. a. O.). Es konnte durch siedenden Alkohol in zwei Teile zerlegt werden. Der lösliche Teil kristallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, Schmelzpunkt 82°. Es liegt ein Wachsester vor, dessen Alkohol isoliert und Tachakardiazerol benannt wurde. Er hat den Schmelzpunkt 81—82° und nach der Elementaranalyse die Formel $C_{24}H_{50}O$. Es ist also ein neuer Wachsalkohol und nicht, wie früher vermutet wurde, Zerylalkohol ($C_{26}H_{54}O$). Die nicht weiter untersuchte Wachssäure des Esters hatte den Schmelzpunkt 74/76°. Der alkoholunlösliche Teil des Wachses läßt sich aus siedendem Benzol umkristallisieren. Man erhält nach Gascard[448]) dabei einen Wachsester des Wachsalkohols Lakzerol, $C_{32}H_{66}O$, mit der Lakzerinsäure $C_{32}H_{64}O_2$. Es sei noch angeführt, daß Tschirch auf die Beziehungen hinweist, welche die C-Skelette der Bestandteile des Harzes und Wachses des Schellacks aufweisen (C_{16} . . . C_{24} . . . C_{32}), sie sind Vielfache der Zahl 8.

---

[448]) Gascard, Compt. rend. 1914 (159), 258.

Prüfung und Untersuchung des Schellacks.

Einen gewissen Hinweis auf die Gegenwart fremder Harze gibt bereits die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl. Liegt die erste über 70 und die letztere unter 180, so ist der Schellack mindestens verdächtig[444]).

Eine weitere gute „Vorprobe" ist die Ermittlung der Löslichkeit in Alkalien und Borax, die man zweckmäßig folgendermaßen vornimmt:

3mal je ca. 3 g gepulverter Schellack werden in 10 ccm Alkohol gelöst und die eine Lösung unter Umrühren in 25 ccm 5prozentige Boraxlösung (die mäßig erwärmt ist) gegossen. Die zweite Probe gießt man in 50 ccm 5prozentiges Ammoniak, die dritte in 25 ccm 5prozentige Natronlauge. Bis auf die geringe an der Struktur deutlich erkennbare Wachsmenge soll sich bei allen Proben kein Harz ausscheiden, auch soll bei der Boraxlösung nach Erkalten keine Gelatinierung auftreten.

Die dritte „Vorprobe" ist die Prüfung auf Gegenwart von Kolophonium, welches das hauptsächlichste Verschnitt- und Verfälschungsmittel ist. Am besten nimmt man zunächst die nach Langmuir modifizierte Storch-Morawski-Reaktion vor:

Etwa 1 g der Probe wird mit etwa 15 ccm Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erwärmt. Nach völligem Erkalten filtriert man und gibt zum Filtrat ein bis zwei Tropfen Schwefelsäure (d = ca. 1,53). Bei Gegenwart von Kolophonium tritt die bekannte, für dieses charakteristische, blau-violette Färbung auf.

Bei negativem Ausfall ist man sicher, daß kein Kolophonium zugegen ist. Ein positiver Ausfall gibt aber noch keinen Anlaß zur Beanstandung, da ein geringer Kolophoniumgehalt (maximal 3 %) als handelsüblich gilt (s. a. S. 301). Da die Storch-Morawski-Reaktion auch schon die kleinste Menge anzeigt, ergänzt man am besten die qualitative Prüfung auf Kolophonium durch die Probe von Parry in der Modifikation von Wolff[445]).

Eine Messerspitze des Schellacks wird im Reagensglas in etwa 3 ccm Alkohol gelöst, die Lösung dann mit 3 ccm Benzin geschüttelt und nun bis fast zum Rande des Reagensglases Wasser zugegeben. Ohne zu Schütteln mischt man nun durch drei- bis viermaliges Umkehren des Reagensglases. Nach Absitzen der Benzinschicht, gießt man so viel als möglich von dieser klar in ein anderes Reagensglas ab und schüttelt mit einigen Tropfen 3prozentiger Kupferazetatlösung kräftig durch. Bei Gegenwart von Kolophonium ist

---

[444]) Es soll aber nochmals ausdrücklich davor gewarnt werden, eine Probe zu beanstanden, wenn eine Kennzahl etwas außerhalb der normalen Grenzen liegt. Bei den starken Schwankungen der Zusammensetzung solcher Naturprodukte kann es sehr wohl vorkommen, daß auch einmal eine der Zahlen etwas von der Norm abweicht.

[445]) H. Wolff, Farb.Ztg. 1910, Jg. 15, 111.

die Benzinlösung dann nach völliger Klärung schön smaragdgrün gefärbt (Bildung von benzinlöslichem Kupferresinat), während die wäßrige Lösung fast farblos ist.

Bei einiger Uebung und vor allem bei Anstellen von Gegenproben mit bekanntem Verschnitt läßt sich durch die Intensität der Färbung ein Urteil darüber gewinnen, ob die Menge an Kolophonium unter der zulässigen Grenze von 3% Kolophonium liegt. Bei geringstem Zweifel ist natürlich eine quantitative Untersuchung erforderlich.

Quantitative Kolophonium-Bestimmung im Schellack. Für die quantitative Bestimmung des Kolophoniums im Schellack sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen, die teils auf Löslichkeitsunterschieden und teils auf chemischen Eigenschaften der beiden Harze beruhen. Für die ersten möge gesagt werden, daß die Löslichkeit in Lösungsmitteln keine einfach additive Eigenschaft der Mischung ist, was vielfach übersehen wurde. Verfasser hat empirisch eine auf den Löslichkeitsunterschieden beruhende Methode ausgearbeitet, die diesen Verhältnissen Rechnung trägt. Diese Methode lieferte stets recht gute Werte. Jedoch hat sie auch ihre Fehlerquellen, ebenso wie die auf der Jodzahlbestimmung beruhende in Amerika amtliche Methode von Langmuir.

Für eine genaue Untersuchung ist es deshalb empfehlenswert, beide Methoden anzuwenden und das Mittel aus den Bestimmungen anzugeben[446]). Nach zahlreichen Nachprüfungen ist dieser Wert dem wahren Kolophoniumgehalt stets am nächsten gewesen und die Abweichungen waren immer unter 0,5% vom wirklichen Gehalt.

Da den anderen Methoden keine praktische Bedeutung zukommt, sie auch keineswegs den beiden genannten überlegen sind, können sie hier übergangen werden[447]).

Methode von Wolff[448]). Genau 3 g des feingepulverten Schellacks gibt man in einen Schütteltrichter, der 30 ccm eines Gemisches von 65 ccm Azeton, 20 ccm Alkohol (96prozentig) und 15 ccm Wasser enthält. Ist sehr viel Kolophonium zugegen, so nimmt man besser 5 ccm Azeton mehr und ebensoviel Alkohol weniger.

---

[446]) In einer Monographie über den Schellack teilen W. Nagel und M. Körnchen (Wissenschaftl. Veröffentlichungen aus d. Siemens-Konzern Bd. VI, Heft 1 (1927) mit, daß die Methode von Wolff durchaus verläßliche Zahlen ergibt und vor allem unabhängig von der Qualität, dem Alter und dem Oxydationsgrad des Kolophoniums ist.

[447]) Von weiteren Methoden seien nur erwähnt die von Endemann, Ztschr. ang. Chem. Jg. 20, 1776, von Vaubel, Chem.Ztg. 1910, 991 und von Mc Ilhiney, Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, Nr. 11.

[448]) Wolff, Farben-Ztg. 1910, 111.

Nach Lösung des Schellacks (bis auf das ungelöst bleibende Wachs) schüttelt man mit 25 ccm Petroläther durch (bis 50° siedend). Nach Absitzen des Petroläthers, das man gegebenenfalls durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser beschleunigen kann, läßt man die untere Schicht samt der Wachsschicht in einen zweiten Schütteltrichter ab[449]) und schüttelt sie nochmals mit 25 ccm Petroläther durch. Nun läßt man wieder die untere Schicht ab und vereinigt beide Petrolätherlösungen, indem man die Scheidetrichter mit 15 ccm Petroläther nachspült.

Den Hauptteil des Petroläthers destilliert man zwecks Wiedergewinnung ab und dampft den konzentrierten Extrakt in einem kleinen Schälchen auf dem Wasserbade zur Trockne. Nun gibt man 10 ccm einer Mischung von 9 Teilen Petroläther und einem Teil Aether hinzu, verarbeitet mittels eines abgeplatteten Glasstabes den Extrakt mit der Aether-Petroläthermischung und filtriert, ohne das Ungelöste aufs Filter zu bringen, die Lösung durch ein kleines Filter in ein gewogenes Schälchen. Den Rückstand behandelt man nochmals mit 10 ccm Aether-Petroläthermischung, filtriert durch das gleiche Filter, wäscht Schale und Filter mit je 2 ccm reinem Petroläther dreimal nach, dampft das Lösungsmittel ab und trocknet bei 100°.

Ist der Rückstand = x Gramm, so ist der Kolophoniumgehalt in Prozenten

$$F . \left(\frac{x \cdot 100}{8} - 1{,}0 \right)$$

Der Faktor F hat folgende Werte, abhängig vom Wert der Klammer:

Klammer-Wert	F
1—10 und 25—30	1,25
10—15 „ 20—25	1,30
15—20	1,35
über 30	1,20

Diese Berechnung gilt jedoch nur, wenn sich der gewogene Rückstand in 96prozentigem Alkohol völlig oder bis auf wenige Flocken löst. Ist dies nicht der Fall, dann filtriert man die alkoholische Lösung des Rückstands und trocknet den Alkoholextrakt. Beträgt dieser jetzt y Gramm, so ist der Kolophoniumgehalt

$$F . \left(\frac{y \cdot 100}{8} - 0{,}5 \right)$$

F hat wieder die oben angeführten Werte.

Die Methode von Langmuir ist bei den amerikanischen Standardmethoden angeführt (s. u.).

[449]) Man kann an Stelle von zwei gewöhnlichen auch einen Rotheschen Schütteltrichter verwenden.

Größere Verschnitte an Kolophonium und anderen Fremdharzen lassen sich auch erkennen, wenn man etwa 3 g Schellack in 25 ccm 5prozentiger Boraxlösung bei mäßiger Wärme löst. Beim Erkalten darf sich nur das Schellackwachs ausscheiden, das bei einiger Erfahrung leicht von Harzausscheidungen zu unterscheiden ist. Vor allem darf auch beim Erkalten die Lösung nicht gelatinieren. Die gleiche Menge Schellack soll sich auch in 50 ccm 5prozentigem Ammoniak lösen, ohne zu gelatinieren oder Ausscheidungen aufzuweisen, abgesehen vom Schellackwachs.

Es mögen hier die Standardmethoden der Untersuchung von Schellack des amerikanischen Bureau of Standards folgen, die eine sehr eingehende Beschreibung meist sehr zweckmäßiger Versuchsanordnungen darstellen.

1. Bestimmung der Alkohollöslichkeit.

Die Bestimmung kann in jedem Extraktionsapparat ausgeführt werden, bei dem das Extraktionsgut, bezw. das betreffende mit Heber versehene Gefäß ständig von heißem Alkoholdampf umspült wird. Zur Extraktion wird 95prozentiger Alkohol verwendet und zwar besonders denaturierter Alkohol.

Zunächst wird die Extraktionshülse (26 mm Durchm., 80 mm Höhe, Schleicher und Schüll No. 603) 30 Minuten lang in dem Extraktionsapparat mit kochendem Alkohol extrahiert. Dann wird im Trokkenschrank bei 105° getrocknet, worauf die Hülse in ein Wägeglas übergeführt und abgekühlt und gewogen wird.

Nun werden genau 5 g des Schellacks in ein Becherglas (100 ccm Inh.) eingewogen und in 75 ccm kochendem Alkohol (95prozentig) gelöst, indem man das Becherglas in ein kochendes Wasserbad taucht. Wenn alles, auch das Wachs gelöst ist, bringt man die Lösung schnell in die gewogene Extraktionshülse, spült mit heißem Alkohol nach und filtriert durch eine in einem heißen Wasserbad erhitzbare Filtriervorrichtung. Nun wird die Hülse im Extraktionsapparat genau 1 Stunde lang extrahiert. Es soll der Alkohol aus dem Extraktionsgefäß in dieser Zeit 33mal durch den Heber fließen. (Die Art, wie man dies erreichen kann, ist in den Standards genau beschrieben, dürfte hier aber überflüssig sein, da die wenigsten wohl einen solchen Apparat besitzen und dieser nicht das Prinzip berührt. Wesentlich ist, daß der Alkohol in starkem Sieden erhalten wird).

Zugelassen[450]) ist eine andere, zweifellos praktischere Art der Bestimmung:

Von einer 50-Gramm-Probe, die so fein gepulvert wird, daß sie ein 40-Maschen-Sieb passiert, werden genau 2 g in ein kleines Becherglas eingewogen. Dann werden 25 ccm 95prozentiger Alkohol zugegeben und erhitzt. Die Lösung wird durch einen in gewöhnlicher Weise vorbereiteten Goochtiegel filtriert, indem man zunächst siedenden Alkohol durchlaufen läßt, da sonst die Schellacklösung im Tiegel gelatiniert.

Man wäscht, ohne den Rückstand trocken werden zu lassen, mit heißem Alkohol nach, bis das Filtrat farblos abläuft und dann noch fünfmal, indem man jedesmal den Tiegel mit heißem Alkohol auffüllt. Dann wird der Tiegel an der Seite und am Boden noch von anhaftendem Schellack freigewaschen und bei 105—110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Kolophoniumbestimmung:

Reagentien:

---

[450]) Nicht zugelassen für Stocklack, Körnerlack und gebleichten Schellack.

Eisessig: 99prozentig, Schmelzpunkt 14,8°, frei von reduzierenden Bestandteilen, die mit einer Bichromatlösung in Schwefelsäure festzustellen sind.

Jodmonochloridlösung: 13 g Jod werden, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen, in 1 Liter Eisessig gelöst; der Titer wird mit Thiosulfat ermittelt. Dann werden 50—100 ccm von dieser Lösung beiseite gestellt. In die Hauptmenge wird nun trockenes Chlorgas eingeleitet bis zu der (leicht zu bemerkenden) charakteristischen Farbänderung. Dann wird der Titer bestimmt. Wenn er mehr als das Doppelte beträgt, so wird die entsprechende Menge der beiseite gestellten Jodlösung zugegeben. Ein kleiner Jodüberschuß ist unschädlich.

Chloroform. Soll chemisch rein sein.

Ausführung der Bestimmung:

0,2 g Schellack werden in einem trockenen, 250 ccm fassenden Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen gegeben, 20 ccm Eisessig zugefügt und der Kolben auf einem Wasserbad erwärmt, bis alles (außer dem Wachs) gelöst ist. Reiner Schellack löst sich schwerer als kolophoniumhaltiger. Nun werden 10 ccm Chloroform zugegeben und die Lösung auf 21,5 bis 22,5° gekühlt. Der Kolben soll mindestens eine halbe Stunde in einem auf diese Temperatur eingestellten Wasserbade stehen. Dann gibt man 20 ccm auf gleiche Temperatur erwärmte Jodlösung mit einer Pipette, die etwa 30 Sekunden Ausflußzeit haben soll, hinzu. Der Kolben soll dann eine Stunde unter gelegentlicher Bewegung halb eingetaucht in dem temperierten Wasserbad stehen.

Wenn man mehrere Bestimmungen vornimmt, läßt man 5 Minuten zwischen den einzelnen Zugaben der Jodlösung verstreichen.

Dann fügt man 10 ccm frisch bereiteter 10prozentiger Jodkalilösung hinzu, mit der man die Wände des Kolbens und den Stopfen abspült. Nun titriert man unmittelbar mit Thiosulfatlösung (n/10), indem man in langsamem Strahle 25—30 ccm Lösung zufließen läßt, bis die Lösung strohfarben ist, gibt 15 ccm frisch bereiteter 0,2prozentiger Stärkelösung hinzu und beendet die Titration. Eine Nachfärbung, die nach einer halben Minute etwa eintritt, ist nicht zu berücksichtigen.

Gleichzeitig soll man eine Blindprobe in genau der gleichen Weise ansetzen, auch sollte man eine Probe mit reinem Schellack von bekannter Jodzahl als Gegenprobe mit bestimmen.

Bei stark verschnittenem Schellack muß man weniger als 0,2 g einwiegen (0,15 oder 0,1 g), damit der Jodüberschuß genügend groß ist. Wenn man weniger als 25 ccm Thiosulfat verbraucht, so muß eine neue Probe mit geringerer Einwage gemacht werden.

Wegen der stark elektrischen Eigenschaften des Schellacks soll man ihn, besonders bei trockenem Wetter, einige Minuten auf der Wage lassen, bevor man endgiltig das Gewicht feststellt.

Die Berechnung wird unter der Voraussetzung einer mittleren Jodzahl für den Schellack von 18 (bei gebleichtem von 10) und von 228 von Kolophonium vorgenommen. Die Schwankungen bei letzterem sind größer, die Zahl 228 ergibt unter Umständen einen etwas zu geringen Gehalt.

Die Jodzahl ist bei einem Verbrauch an Thiosulfat bei der Bestimmung = a und bei einem Blindversuch = b ccm und g Gramm Schellack:

$$J.Z. = \frac{1{,}27\,(b-a)}{g}.$$

Der Gehalt an Kolophonium ist bei

ungebleichtem Schellack = 0,476 (J.Z. — 18).
gebleichtem Schellack = 0,459 (J.Z. — 10).

3. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Da Schellack, sowohl Orangeschellack wie gebleichter, bei 100° flüchtige Substanzen abgibt, werden 5 g fein gepulverter Schellack in einer flachen 4 Zoll (= ca. 10 cm) im Durchmesser großen Schale 3—6 Stunden im gut ventilierten Trockenschrank zwischen 38 und 43° getrocknet.

Orangeschellack soll nicht mehr als 2 Prozent, trockener gebleichter oder trockener raffinierter Schellack soll nicht über 5 Prozent Feuchtigkeit haben. Gewöhnlicher gebleichter nicht mehr als 25 Proz.

W. Nagel und M. Körnchen[451]) kann der Gehalt des Schellacks an wasserlöslichen Stoffen wie auch der Aschengehalt wichtig bei der Bewertung des Harzes für die Elektrotechnik sein, da beides die Leitfähigkeit vergrößert.

Verwendung des Schellacks. Die Verwendung des Schellacks ist eine recht mannigfaltige. Infolge seiner guten isolierenden Eigenschaften, wird er in der Elektrizitätsindustrie verwendet, z. B. zum Lackieren und Tränken von Induktionsspulen und zum Einkitten von Metallteilen, die isoliert sein müssen. Durch Verarbeitung mit anderen mehr oder weniger isolierenden Stoffen, wie Papierfasern oder dergl., werden Isoliermaterialien hergestellt; ferner wird mit Schellack überzogenes, bzw. getränktes Papier als isolierende Zwischenlage gebraucht und dergl. mehr. Wenn jetzt auch vielfach der Schellack in diesen Verwendungsarten durch andere Harze, namentlich Phenolkondensationsharze verdrängt worden ist, so ist die Verwendung in der Elektrizitätsindustrie doch auch heute noch recht umfangreich.

Wichtig und sehr ausgedehnt ist auch die Verwendung zur Herstellung von Grammophonplatten. Der Schellack wird dabei in geschmolzenem oder erweichtem Zustande mit Fasermaterialien, wie Wollabfälle, und Füllmitteln, wie Schwerspat und dergl., zusammengeknetet. Der Schellack verleiht diesen Massen die Eigenschaften, sich ohne wesentliche Zerrungen, Rißbildung und Kleben von den Matrizen zu lösen, in denen die Platten zur Widergabe der Aufnahme gepreßt werden. Umfangreich ist auch die Verwendung in der Lackindustrie. Die Lösungen von Schellack in Sprit geben vorzügliche, elastisch und doch hart auftrocknende Lacke, namentlich für Holzwaren. Besonders bei Polituren, bei denen der Lack nicht aufgestrichen, sondern mit dem Polierballen aufgerieben wird, ist der Schellack ohne Schädigung der Qualität kaum zu ersetzen. Für andere Produkte der Lackindustrie wird er des hohen Preises wegen heute vielfach mit anderen Harzen, natürlichen und Kunstharzen, gemischt verwendet.

[451]) Wissenschaftl. Veröffentl. a. d. Siemenskonzern, Bd. VI, Heft 1 (1927).

Weiter wird Schellack auch für Siegellacke benutzt, wenn auch aus dem eben genannten Grunde nur für die feinsten Sorten. Aehnliches gilt für Kitte, für Porzellan und Glas, bei denen der Schellack mit Füllstoffen verknetet wird.

Als Lederappreturen werden sowohl alkoholische Schellacklösungen, wie wäßrige Lösungen, die mit Hilfe von alkalisch reagierendem Salzen, wie Borax usw. hergestellt sind, verwendet. Wäßrige Schellacklösungen dienen auch zum Steifen von Filzhüten. Endlich wird Schellack in der Feuerwerkerei als Träger für die eigentlichen Feuerwerkskörper benutzt.

Das Schellackwachs, das durch Abschöpfen von Schellacklösungen, sowohl alkoholischen, wie wäßrigen, gewonnen wird, z. B. bei der Herstellung von klarlöslichen Schellacksorten, findet in der Schuhkremfabrikation sowie bei der Herstellung von Schuster- und Sattlerpech Verwendung. Ferner in der Lackindustrie zur Herstellung von Mattierungsmitteln für Spritlacke, Holzbeizen und dergl. Es sei bemerkt, daß das käufliche Schellackwachs oft durch Kolophonium, Paraffin, Montanwachs, Japanwachs und andere Stoffe verfälscht wird.

Reines Schellackwachs hat einen Schmelzpunkt von etwa 75—78°, eine Säurezahl von 22—25 und Verseifungszahl von 79—85. Die meisten Zusätze verändern diese Zahlen so bedeutend, daß sie leicht durch stärker abweichende Kennzahlen ermittelt werden können.

Der in Wasser lösliche Farbstoff, das lac-dye, hat heute keine Bedeutung mehr, wurde aber früher viel zum Färben von Stoffen verwendet, so zum Rotfärben von Uniformteilen in der englischen Kolonialarmee. Von den indischen Eingeborenen wird der Farbstoff auch heute noch verwendet.

Von diesen wird auch der Rückstand bei der Schellackbereitung, der in den Schläuchen verbleibt (s. S. 299) als „Kerulack" bezeichnet und zu Schmuckgegenständen, kleinen Gebrauchsartikeln und dergl. verarbeitet.

V. Untersuchung von Harzgemischen.

Die Untersuchung von Harzgemischen dürfte wohl zu den schwierigsten analytischen Aufgaben gehören. Restlose Aufklärung der Zusammensetzung von Harzgemischen wird gewöhnlich nur dann gelingen, wenn es sich um zwei Komponenten handelt, und auch dann nur, wenn einigermaßen gut definierte Harze zugegen sind, die nicht etwa durch Schmelzen und andere Operationen verändert worden sind. Sonst wird man sich mit mehr oder minder wahrscheinlichen Ergebnissen abfinden müssen.

Einen Gang einer Analyse von Harzgemischen zu entwerfen ist ein Ding der Unmöglichkeit. Man muß hier durchaus individuell vorgehen und sich nach der Art der vermuteten Harze richten. Ohne eingehende Erfahrung und genaue Kenntnis des Gebietes wird man kaum auf Erfolg hoffen dürfen.

Das erste wird die Geruchsprobe sein, sowohl am Gemisch wie an den Verbrennungsprodukten. Mikroskopische Betrachtung wird hier und da wertvolle Fingerzeige geben können. Die auf S. 326 beschriebene Kapillaranalyse wird bei alkohollöslichen Harzen weitere Anhaltspunkte geben, besonders wenn sie mit der Betrachtung im ultravioletten Licht der Quarzlampe (Hanau) verbunden wird.

Weiter wird man die Löslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln untersuchen, wobei man reichliche Lösungsmittelmengen verwenden soll, da die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung in konzentrierten Lösungen mehr zur Geltung kommt. Aber auch dann wird man berücksichtigen müssen, daß bei Gegenwart gewisser Harze, andere an sich nicht lösliche Harze löslich werden können. Gute Anhaltspunkte gibt oft auch die Bestimmung des „Fällungsproduktes" (s. nächstes Kapitel).

Der nächste Schritt ist die Bestimmung von Säure-, Verseifungs- und Differenzzahl.

An Hand der Tabellen am Schluß des Buches wird man auf Grund der bisher gemachten Ermittlungen diejenigen Harze auswählen, die überhaupt in Betracht kommen können. So wird z. B. bei einer Verseifungszahl von mehr als 150 Dammar, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge vorhanden sein können, um nur ein Beispiel zu nennen.

Durch Auswahl geeigneter Lösungsmittel wird man weiterhin eine Reihe von Fraktionen zu erhalten suchen, die das eine oder andere Harz möglichst vollständig zu enthalten versprechen und die Kennzahlen der Fraktionen, sowie ihre Löslichkeit mit denen der erwarteten Harze vergleichen. Hierbei wird man auch berücksichtigen, wie sich die Kennzahlen der Fraktionen im Vergleich zu denen des ganzen Gemisches verändert haben. Durch die Richtung und Größe der Veränderung wird man sehr oft einen brauchbaren Hinweis erhalten und vielfach auch erfahren können, daß man sich in falschen Vermutungen bewegte.

Hat man so die Auswahl der in Betracht kommenden Harze noch weiter verringert, so kann man dazu übergehen, einzelne besonders charakteristische Bestandteile der erwarteten Harze zu isolieren, wie etwa Alouritinsäure für Schellack, Parakumarsäure für Akaroid, Abietinsäure für Kolophonium usw. Dies gibt natürlich den sichersten Beweis für die Anwesenheit bestimmter Harze, während man bei einem negativen Ausfall des Isolierungsversuchs noch keineswegs sicher auf die Abwesenheit des betreffenden Harzes schließen kann.

Hat man sich so ein genaueres Bild über die Zusammensetzung des Gemisches gemacht, so kann man an Hand der in diesem Buch gegebenen Hinweise auch an die Ermittlung der Quantität der Bestandteile gehen. In den meisten Fällen wird man sich allerdings mit einer angenäherten Bestimmung, ja auch oft mit einer Schätzung begnügen müssen, bei der die mittleren Säure-, Verseifungs- und Differenzzahlen in erster Linie die Grundlage bilden werden. Auch Löslichkeitsbestimmungen werden hier Verwendung finden können und man wird durch Bestimmung des in einem geeigneten Lösungsmittel unlöslichen Anteils den Minimalgehalt an unlöslichem Harz ermitteln.

Für die Untersuchung spritlöslicher Harze leistet oft auch eine systematische Untersuchung nach folgender Tabelle recht gute Dienste. Zunächst ermittelt man am besten den Fällungspunkt (nach dem folgenden Kapitel) und verfährt dann nach dem Ergebnis dieser Vorprüfung folgendermaßen[452]:

I. Kopal ist anwesend.

Das in wenig Alkohol gelöste Harz wird mit viel Eisessig versetzt.

Lösung:	Fällung:
Ausfällen der Harze durch viel Wasser und Waschen mit Wasser, bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers. Das Harz dann mit Benzin behandeln.	Kopal und Sandarak. Die Gegenwart von Sandarak kann im ursprünglichen Lack nachgewiesen werden. Die Höhe des Fällungspunktes macht die Gegenwart von Kopal wahrscheinlich.

[452]) Wolff-Schlick, Taschenbuch 1925, 151.

Löslich:	Unlöslich:
Kolophonium neben geringeren Anteilen anderer Harze, namentlich Sandarak und Kopal.	Schellack und Akaroid. Behandeln mit stark verdünntem Ammoniak Löslich: Schellack — Unlöslich: Akaroid

Auch hier ist zu betonen, daß das System nicht absolut sichere Resultate gibt, die nur durch die schwierige Isolierung charakteristischer Bestandteile zu erhalten sind. Quantitative Schlüsse sind aus der Größe der betreffenden Fällungen nicht zulässig, da erhebliche Löslichkeitsbeeinflussung vorliegen kann.

Zur Stützung der Ergebnisse können die Farbenreaktionen von Halphen dienen (S. 38), die für sich allein nur mit großer Vorsicht zu verwerten sind.

II. Kopal ist nicht anwesend

Erwärmen mit stark verdünntem Ammoniak.

Löslich: Schellack.

(Bei ungebleichtem charakteristische violette Färbung der Lösung.) Ausfällen des Harzes und Geruch beim Verbrennen. Bei gebleichtem Schellack das ausgefällte Harz auf ausgeglühten Kupferdraht bringen und verbrennen. Nach Verbrennung erweist grüne Farbe der Flamme Gegenwart von Chlor, aus dem gebleichten Schellack stammend.

Unlöslicher Teil:

Ammoniak durch Wasser entfernen, vorsichtig trocknen. Behandeln mit Benzin.

Löslich:	Unlöslich:
Kolophonium (näher zu kennzeichnen durch Reaktionen nach S. 85.	In wenig Alkohol lösen und mit Eisessig versetzen: Sandarak fällt aus, wenn nicht viel Kolophonium zugegen war. Akaroid wird gelöst; näher zu kennzeichnen durch Schwarzfärbung mit alkoholischer Eisenchloridlösung.

VI. Der Fällungspunkt der Harze.

Die Eigenschaft alkoholischer Harzlösungen, sich ohne Fällung bis zu einer gewissen Alkoholkonzentration verdünnen zu lassen (s. a. das Kapitel über die kolloidchemischen Eigenschaften der Harze) hat Wolff zur Unterscheidung der Harze und zur Harzanalyse nutzbar zu machen versucht.

Ausführung der Bestimmung.

3 g des Harzes oder des Harzgemisches werden in 12 ccm 96prozentigem Alkohol gelöst. Die Lösung wird filtriert, von dem Filtrat werden 9 ccm in einem mit Glasstopfen versehenen Meßzylinder (20 bis 25 ccm, geteilt in 0,1 ccm) gegeben und tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei man jedesmal kräftig schüttelt. Wenn eine deutliche Fällung eintritt, nicht nur eine (wenn auch starke) Trübung, liest man die Volumvermehrung ab, also die zugegebene Wassermenge (ohne Rücksicht auf die für das Ergebnis belanglose Volumkontraktion).

Als Fällungspunkt bezeichnet Wolff die Anzahl Zehntel-Kubikzentimeter Wasser, die bis zu diesem Punkte zugesetzt wurden.

Der Fällungspunkt hatte bei einigen wichtigen Harzen folgende Höhe:

	Niedrigster Wert	Höchster Wert	Mittelwert
Weiche Manilakopale	2	4	2,5
Halbharte Manilakopale	1	3	1,5
Kolophonium, helle Sorten	15	19	17
„ dunkle „	15	20	18
Schellack (orange u. lemon)	26	30	27,5
„ (rubin)	25	30	27
Akaroid, rot	55	67	65
„ gelb	40	48	45

Die äußersten Werte kommen verhältnismäßig selten vor. Die Mehrzahl der gefundenen Zahlen gruppieren sich um die Mittelwerte.

Die folgenden Tabellen mögen zeigen, wie sehr der Fällungspunkt von Harzgemischen von dem Fällungspunkt desjenigen Harzes abhängt, das den niedrigsten Fällungspunkt der Komponenten aufweist:

I. Kopal und Schellack.

Kopal	%	0	10	20	30	40	50	60	80	100
Schellack	%	100	90	80	70	60	50	40	20	2
Fällungspunkt		27	10	6	4	3	3	3	2	2

Kopal	%	0	20	40	60	80	100
Kolophonium	%	50	40	30	20	10	—
Akaroid, rot	%	50	40	30	20	10	—
Fällungspunkt		22	14	10	7	5	2

Kopal	%	0	20	40	60	80	100
Kolophonium	%	25	20	15	10	5	—
Akaroid, gelb	%	75	60	45	30	15	—
Fällungspunkt		30	12	7	5	4	2

Kopal	%	0	20	40	50	80	100
Schellack	%	50	40	30	20	10	—
Akaroid, rot	%	50	40	30	20	10	—
Fällungspunkt		33	15	11	8	4	2

Kolophonium	%	0	20	40	60	80	100
Schellack	%	50	40	30	20	10	—
Akaroid, rot	%	50	40	30	20	10	—
Fällungspunkt		33	24	22	20	19	17

Kopal	%	0	20	40	60	80	100
Kolophonium	%	25	20	15	10	5	—
Schellack	%	25	20	15	10	5	—
Akaroid, rot	%	50	40	30	20	10	—
Fällungspunkt		26	15	10	5	3	2

Man kann — bei Abwesenheit von Kunstharzen — etwa folgende Schlüsse aus den Ergebnissen ziehen:

Bei einem Fällungspunkt unter 15 ist wahrscheinlich, bei einem Fällungspunkt unter 5 sicher Kopal zugegen. Ein Fällungspunkt über 15 schließt mit großer Wahrscheinlichkeit Kopal aus.

Fällungspunkte von etwa 15—25 sprechen für die Gegenwart von Kolophonium oder Sandarak (nicht in die Tabellen mit aufgenommen). Liegt der Fällungspunkt über 25, dann ist bei Abwesenheit von Akaroid, Kolophonium nur in relativ geringer Menge, bei Anwesenheit von Akaroid aber bis zu einem Gehalt von etwa 50% möglich.

Ein Fällungspunkt über 30 spricht für die Gegenwart von Akaroid; liegt er gar über 45, so ist ausschließliche oder doch überwiegende Anwesenheit von Akaroid sehr wahrscheinlich.

Man kann das Prinzip des Fällungspunktes auch zur Fraktionierung von Harzgemischen verwenden, so daß man einzelne Fraktionen erhält, die zwar die verschiedenen Komponenten nicht von einander getrennt enthalten, aber doch oft das eine oder andere Harz in größerer Anreicherung, wodurch die Untersuchung sehr erleichtert werden kann. Man kann dabei so vorgehen, daß man je 1 g Harz in je 4 ccm Alkohol löst. Dann setzt man unter Schütteln für je 1 g Harz 1,5 ccm Wasser zu. Wenn etwas ausfällt, saugt man scharf ab, ohne aber auszuwaschen. Das Filtrat versetzt man mit weiteren 1 ccm Wasser für je 1 g Harz Ausgangsmaterial und saugt wieder ab. Das Filtrat dieser zweiten Fraktion wird mit je 1,5—2 ccm Wasser für je 1 g Ausgangsmaterial versetzt und die ausfallende dritte Fraktion abgesaugt. Das Filtrat von dieser gießt man in etwas angesäuertes Wasser.

Man hat dann in der ersten Fraktion meistens den Kopal sehr angereichert, in der zweiten Kolophonium und Sandarak, in der dritten Schellack und in dem Rest endlich Akaroid.

VII. Kapillaranalyse von Harzen und Harzgemischen.

Der Versuch, die Harze durch ihr kapillaranalytisches Verhalten zu kennzeichnen, ist von E. Stock[453]) gemacht worden. Er empfiehlt folgende Art der Ausführung:

Als Gefäße dienen solche von zylindrischer Gestalt von 5 cm Höhe und 3 cm Durchmesser. Als Filtrierpapier verwendete er das Filtrierpapier Nr. 598 von Schleicher und Schüll. Das Papier wird in Streifen von 2 cm Breite und 25 cm Länge geschnitten.

Stock hat ausschließlich alkohollösliche Harze untersucht, nach folgender Methode:

1 g Harz wurde in 10 ccm mit Terpentinöl denaturiertem Sprit gelöst. Von den Lösungen wurden nach dem Absetzen 5 ccm in die oben beschriebenen Gefäßchen zur Kapillaranalyse abgegossen. Dann wurden die Papierstreifen an einer Latte an einem Ende befestigt und die freien Enden der Streifen bis zum Boden des Gefässes eingetaucht, aber so, daß sie nicht die Wände des Gefässes berührten. Die Beobachtungszeit betrug 24 Stunden. Während dieser Zeit wurde die Temperatur und Luftfeuchtigkeit, die von Einfluß auf das Ergebnis sind, notiert, um bei späteren Vergleichen berücksichtigt werden zu können. Die Streifen wurden dann getrocknet und in Aufsicht und Durchsicht beobachtet.

Stock teilt eine Reihe von Ergebnissen mit, ohne die daraus zu folgernden Schlüsse zusammenzufassen. Dies erscheint auch außerordentlich schwierig, weil sich bei einzelnen Harzen eine große Reihe von Zonen bilden, die bei Vertretern desselben Harzes doch vielfach recht verschieden sind, sodaß man nur mit Hilfe unmittelbarer Vergleiche gewisse Schlüsse ziehen können wird.

Von allgemeinen Gesichtspunkten hat der Verfasser aus den ihm freundlicher Weise von E. Stock überlassenen Kapillarbildern zwei Erscheinungen zusammenfassen können, nämlich folgende:

Bei den verschiedenen Schellacksorten bildete sich aus der stets sehr deutlich sichtbaren dicken Harzzone eine Zone aus, die in einem Bogen endete, den man der Form nach mit einem Flüssigkeitsmeniskus vergleichen könnte. Bei 13 verschiedenen Schellacksorten war die Erscheinung sehr deutlich ausgeprägt, bei zwei anderen weniger deutlich, also immerhin bei 15 genügend wahrnehmbar, während 4 Schellacksorten und Mischungen aus 2 Schellack-

[453]) E. Stock, Farben-Ztg. 1926 (31), Heft 34, 35, 37, 38, 39.

sorten diese Bogenbildung nicht sicher erkennen ließen. Allerdings ist diese Erscheinung nicht auf Schellack allein beschränkt. Vielmehr hat Verfasser auch gelegentlich bei Manilakopalen u. a. diese bei Schellack besonders häufig auftretende Bogenform beobachtet.

Eine zweite und noch deutlichere Erscheinung ist die Bildung von Zacken, die von der dicken Harzschicht nach unten auslaufen und die teils spitz, teils rundlich sind. Es scheint kein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Arten zu bestehen. Diese Zacken finden sich bei allen Fichtenharzen, Kiefernharzen und -balsamen, Galipot, ferner bei Akaroid und bei dem Kunstharz Albertolschellack. Merkwürdiger Weise war die Erscheinung sehr undeutlich bei einer Mischung von Resina-, Pini- und Kiefern-Galipot, die einzeln sehr deutlich Zackenbildung aufwiesen, sowie auch bei einer Mischung von zwei Akaroiden, die ebenfalls einzeln lange Zackenbildung zeigten.

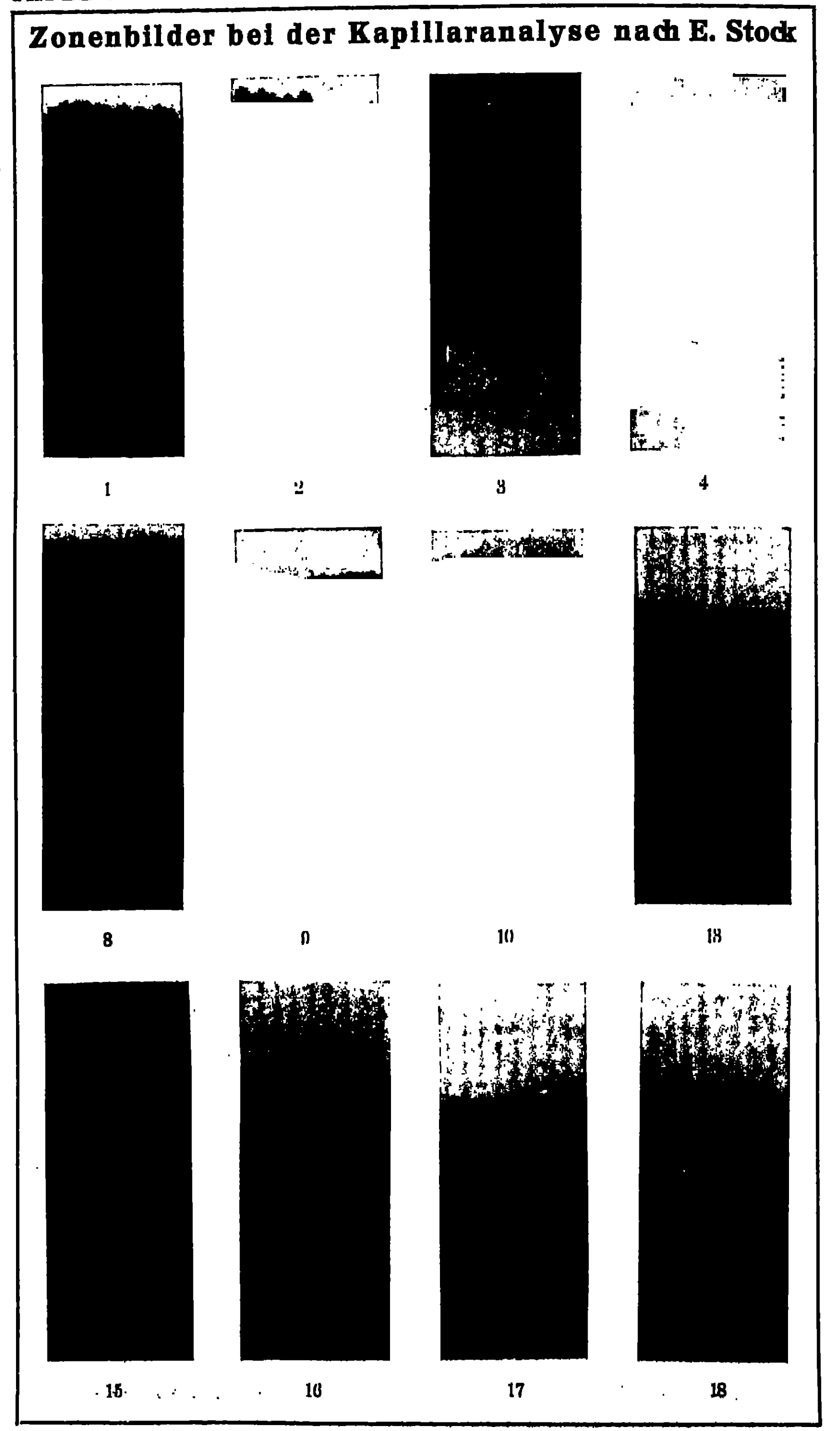
Die auf S. 328 bis 331 wiedergegebenen Zonenbilder von E. Stock zeigen die charakteristischen Erscheinungen so gut, wie es durch Abbildung eben möglich ist. Die Bilder können aber kaum eine direkte Betrachtung ersetzen. Bei der Wichtigkeit, die die Kapillaranalyse vielleicht noch bei Vergrößerung des Materials erhalten kann, seien auch einige der Beschreibungen im Wortlaut wiedergegeben; bei den übrigen sei nur angeführt, um welche Harze es sich handelt. Ganz vor kurzem hat Fonrobert[454]) Stocks Resultate im wesentlichen bestätigt, aber gezeigt, daß verschiedene Exemplare einer Harzart nicht immer übereinstimmende Bilder ergeben. 20% Manilakopal verändern das Kapillarbild eines Kolophoniums noch nicht, ebensowenig 20% Kolophonium das eines Manilakopals. Kleinere Mengen Kolophonium prägen sich im Kapillarbild des Schellacks nicht aus, größere lassen zunehmende Steighöhe und Verwaschen des für Schellack charakteristischen Abschlußstrichs erkennen.

---

[454]) **E. Fonrobert und K. Pistor, Farb.Ztg. 1927, (32), 2424.**

TAFEL I

Zonenbilder bei der Kapillaranalyse nach E. Stock




Zonenbilder bei der Kapillaranalyse nach E. Stock
25
26
27
29
30
36
37
38
39
41
42
43

Zonenbilder bei der Kapillaranalyse nach E. Stock

44 45 46 47

48 50 61 63

64 65 67 68

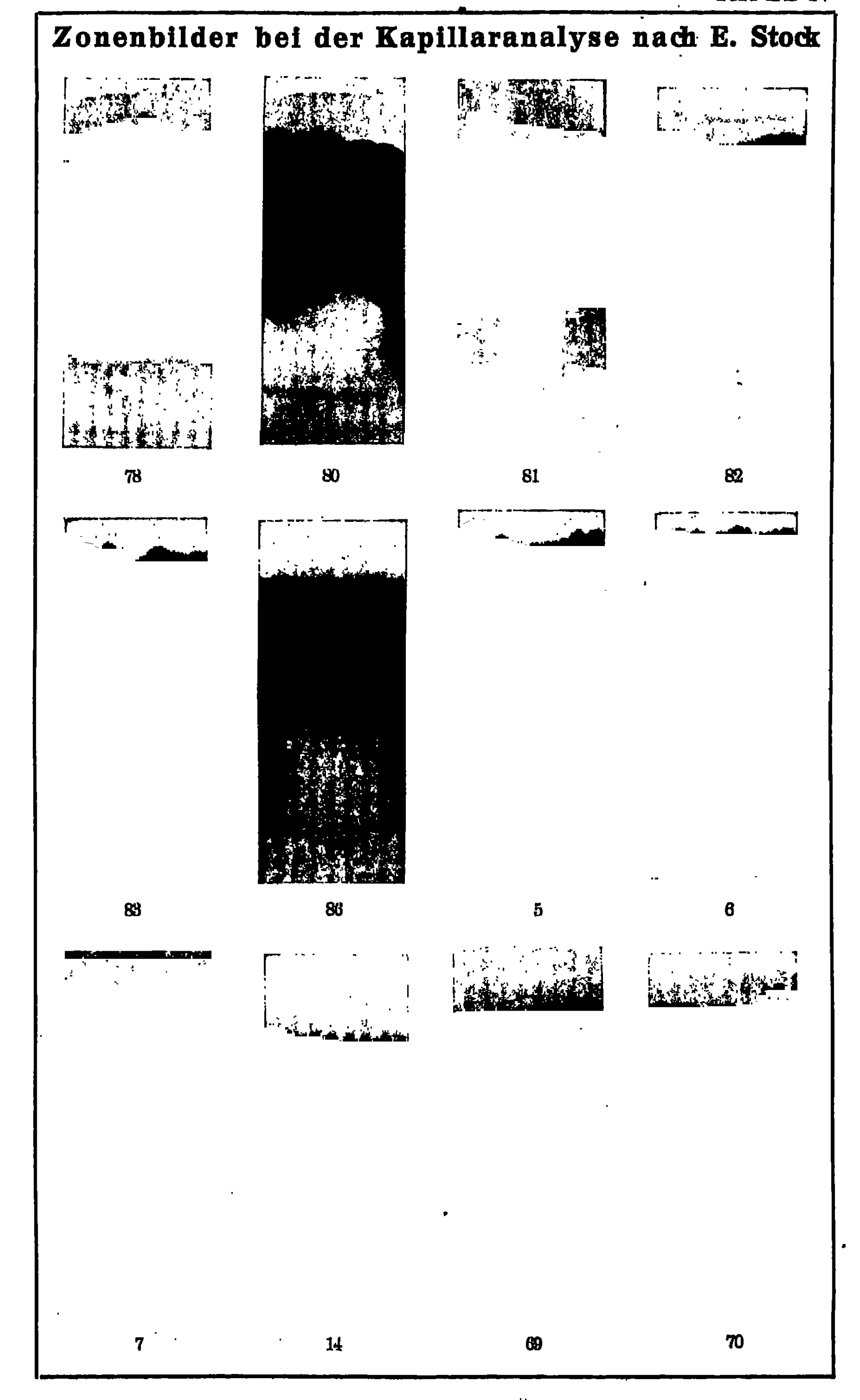

Zonenbilder bei der Kapillaranalyse nach E. Stock
78
80
81
82
83
86
5
6
7
14
69
70

Bild 1. Akkaroidharz, rot, raffiniert.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,7. Bis 0,8 braunrot; bis 2,0 rechts und links dunkelrot, in der Mitte braune bis dunkelbraune Zone. Von 2 bis 3 dunkelrote Lack-Zone, die nach unten gewölbt ist. Von 3,0 bis 3,5 schwärzlich-rote Zone. Von 3,5 bis 4,5 etwas hellere Zone, die nach oben zackig verläuft, darüber bis 4,7 schwachgelber Auslauf. An der Eintauchgrenze bei 0,8 schwärzlicher Strich.

Durchsicht:

Von 2 bis 4,0 rot durchsichtige Lackzone, die sich nach unten in schmalem Rande rechts und links bis 1,0 hinabzieht; von 2,5 bis 3,0 ist die Zone verstärkt. Von 4 bis 4,5 in schwarzrot auslaufend; der obere zackige Rand ist schwärzlich, darüber befindet sich ein gelbbrauner Rand.

Bild 2. Akkaroidharz, rot, fein pulverisiert.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,9. Bis 0,8 Eintauchgrenze braunrot, schwärzlicher Abschlußstrich. Von 0,8 bis 2,0 braunrote Felder, in die sich zwei dunkelbraunrote Zungen hineinschieben, die nach oben dunkler werden. Von 2,0 bis 2,5 schwarzrote hellglänzende Zone. 2,5 bis 3,0 dunkle Lackzone, stark glänzend. 3,0 bis 3,5 matte schwarzrote Zone. Von 4,0 bis Ende erst rostbrauner Streifen, in rot übergehend, zackige Enden mit gelb auslaufendem Rand.

Durchsicht:

Bis 2,0 nur in der unteren Hälfte etwas durchscheinend, sonst undurchsichtig. In den Zungenfeldern Sternenbilder. Von 2,2 bis 3,0 rote transparente Lackzone, die bis etwa 3,6 verschwommener wird. Von 3,6 bis 4,5 undurchsichtige schwarzrote Zone, am zackigen Rande schwarz aussehend. Ueber den Zacken befindet sich ein gelber Rand, der allmählig heller werdend bis 5,1 verläuft.

Bild 3. Französisches Harz, Marke M.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,2. Eintauchzone 0,8, dort weißgrauer Rand. Die Zone bis 2,0 ist weißgraugelblich. Von 2 abwärts bis 1,4 schließen zwei transparente Zonenspit-

Durchsicht:

Bis 1,0 weißgraue Zone, die bis 2,0 heller wird. Von 2 bis 3,4 vollkommen klare transparente Lackzone, die nach oben scharf und gerade, nach unten durch zwei Bogen be-

Aufsicht:

zen in das Feld. Von 2,0 bis 3,4 hochglänzende transparente Lackzone. Von 3,0 bis 4 gelblich-milchige Zone, die allmählich blasser werdend bis 5,2 verläuft und dort bogenförmig nach außen abschließt. Als Schluß hat der Bogen einen gelblichen Strich. Ueber dem gelben Strich befindet sich noch eine etwa 2 mm breite, sehr weiße Zone.

Durchsicht:

grenzt ist. Von 3,4 bis 4,2 milchige Zone, von 4,2 bis 4,6 weißgelbliche, nach oben wellenförmig durch schmalen gelben Streifen abgeschlossene Zone. Die Zone von 4,6 bis 5,2 ist grau-gelbweiß, nach oben bogenförmig abgeschlossen und durch einen gelben Strich begrenzt. Darüber deutlich die eben erwähnte sehr weiße Zone.

Bild 4. Amerikanisches Harz, Marke M.

Im großen und ganzen dasselbe Bild wie bei Bild 3. Die obere Zone ist jedoch etwas heller und nicht so scharf abgegrenzt wie beim französischen Harz. Der Abschlußstrich ist etwas flacher. Die Eintauchzone ist im Gegensatz zum französischen Harz auch heller.

Bild 8. Palmen-Drachenblut.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 6,0. Eintauchzone, die rotbraun ist, bis 0,6 wird dort durch einen schwarzen Strich abgeschlossen. Dann folgt eine 1 mm breite rotbraune und eine etwas stärkere braunrote Zone. Es kommt dann bis 0,8 wieder eine rotbraune Zone, die dann allmählich in eine schwarze, stellenweise lackartige und von rotbraunen Stellen unterbrochene Zone übergeht, die sich bis 3,3 erstreckt. Von 3,3 bis etwa 4,3 kommt eine braunrote Zone, die bis 4,8 in hellweinrot ausläuft. Von 4,8 bis 4,9 eine rosa Zone und daran anschließend die hellrosa Schlußzone.

Durchsicht:

Untere Zone bis 1,0 weinrötlich und wenig durchscheinend. Von 1 bis 2 undurchsichtige, fast schwarze Zone. Von 2 bis 4 und darüber laufend blutrote, etwas stärker durchscheinende Zone, die bis etwa 4,7 dunkler und wenig durchscheinend wird. Von 4,7 bis 4,9 hellrötliche, nach oben scharf abgeschnittene Zone. Von 4,9 bis 5,9 rötlichbräunliche, am oberen Ende fast farblose Zone, die bei zirka 6,0 nach oben bogenförmig und mit einem gelbbraunen Strich eingefaßt, abschließt.

Bild 9. Akkaroidharz, entfärbt.

Bild 10. Akkaroidharz, gelb.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe (farbig): 4,5. Eintauchzone bis 0,8 und mit einem dunklen Strich abschließend. Die ganze untere Zone ist gelb, reicht bis 2,0 und wird links und in der Mitte durch die Ausläufer der Lackzone unterbrochen. Bis 2,5 folgt eine gesprenkelte Zone, die dann in die matte, bis 3,8 reichende, Lackzone übergeht. Es kommt bis 4,2 wieder eine leicht getüpfelte Zone, die durch einen gelbbraunen Streifen unterbrochen und durch eine etwas dunklere, nach oben zackige Zone abgeschlossen wird. Gelber Randstreifen, darüber ganz schwache gräuliche Zone, deren Abschlußstrich nur schwach zu sehen ist.

Durchsicht:

Die untere Zone erscheint hellgelblich und schließt bei 2,0 schlangenförmig ab. Bis 2,6 kommt eine transparente, sternenartige, goldgelbe Zone, hieran anschließend bis etwa 4 eine vollkommen transparente Zone, die bis 4,5 in eine nur durchscheinende Zone übergeht, oben zackenförmig abschließt, von einem gelben Streifen eingefaßt wird und dann in eine leichtgraue, bei 5,0 nach oben gewölbte Zone übergeht.

Bild 13. Rohschellack.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 3,8. Untere Zone bis 0,6 hellgoldgelb, an den Rändern und unten mit einer kristallinischen Harzschicht bedeckt. Von 0,6 bis 0,7 schwärzlicher Zonenstreifen, anschließend daran bis 0,9 schwachgelb-schwarze Zone. Die bei 0,9 beginnende und bis 1,1 reichende Zone ist hellgoldgelb und geht in die glänzende, nach unten unregelmäßig abschließende Lackzone über, die bis 1,8 reicht. Innerhalb dieser Zone befinden sich stark matte Stellen. Bei 1,8 beginnt eine nicht glänzende (matte) Lackzone, die bis 2,4 reicht und tiefgelbbraune Farbe hat; an-

Durchsicht:

Bis 1,1 undurchsichtig. Dann sternenartige Muster. Von 1,1 bis 1,8 goldgelbe durchsichtige Lackzone, anschließend daran bis 2,4 wieder sternenartige Gebilde. Von 2,4 an beginnt eine gelbdurchscheinende allmählich bis zum Schluß dunkler werdende Zone, die nach oben mit einem dunklen Rande abschließt. Eine Auslaufzone ist nicht wahrnehmbar.

Aufsicht:

schließend daran folgt eine hellgelbbraune Zone, die bei 2,7 von einer noch helleren und bis 2,9 reichenden Zone unterbrochen wird und dann wieder in die vorhergehende Farbe zurückgeht. Bei 3,8 schließen die Zonen vollkommen ab; nach oben unregelmäßig und mit einem rötlichen Randstreifen.

Bild 15. Achatschellack SA (Kunstharz).

Bild 16. Achatschellack SB (Kunstharz).

Bild 17. Rubinschellack GT.

Nicht entwachst, trüblöslich, größerer Harzgehalt.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe (farbig): 3,7. Bis etwa 0,7 hellgelbbraune Zone, dann folgt bis etwa 1,0 ein schwärzlich brauner Streifen. Von etwa 1 bis 2,2 eine dunkelschwarzbraune Zone, matt und etwas gesprenkelt. Die Zone schließt nach oben mit nach innen gewölbtem Rande ab. Die folgende Zone ist zuerst schwärzlichbraun, wird dann etwas heller, zum Ende wieder etwas schwärzlich und läuft dann in eine rötlich schimmernde Zone aus.

Durchsicht:

Bis 0,7 vollkommen undurchsichtig. Von da ab bis 1,0 unregelmäßige Gebilde. Bis 2,2 gelbbraune, durchscheinende Zone. Es folgt dann eine dunklere, ebenfalls gelbbraune Zone, die nach unten bogenförmig verläuft und mit einem dunklen Rande beginnt und nach oben mit einem breiten Rande bei 3,1 endet. Die jetzt folgende Zone ist heller, reicht bis 3,4, hat einen Stich ins rötliche und schließt dort ziemlich gradlinig mit einem gelben Auslaufstrich ab.

Bild 18. Rubinschellack WP, klarlöslich, garantiert entwachst, im Harzgehalt der echten indischen AC-Marke entsprechend.

Bild 25. Rubinschellack WHF.
Klarlöslich, entwachst, ohne Harzzusatz.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 3,6. Bis 1,2 hellbraune, nach oben scharf abgeschnittene Zone. Bis etwa 3,6 gelblichbraune, stark glänzende Zone, die nach oben bogenförmig wellig verläuft. Es folgt eine dunkelbraune Zone mit mattem Auslaufrand bis 2,5. Von da ab rehbraune, mit verschiedenfarbigen . Streifen durchsetzte Zone, die durchweg bis 3,3 reicht, bogenförmig (nach innen) abschließt und innerhalb des Bogens eine schwache rötliche Auslaufzone hat.

Durchsicht:

Bis 1,6 gleichmäßig gefärbte, undurchsichtige Zone. Bei 1,2 dunkler Streifen, Zone nach oben gewölbt. Bis 2,5 hellgelbe und wenig transparente Lackzone. Die bis 3,3 reichende Zone ist rehbraun, nach oben gewölbt abschließend und mit dunklem Rand. Rötlichbraune Auslaufzone.

Bild 26. Rubinschellack HF.
Nicht entwachst, trüblöslich, ohne Harzzusatz.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 3,3. Bis etwa 0,8 gelbbraune Zone. Dann folgt eine ganz schmale, wolkig verlaufende dunkelbraune Lackzone, die links bis 1,1, rechts bis 0,8 geht. Anschließend bis 3,0 eine erst helle, dann dunkler werdende und dann von verschiedenen farbigen Streifen durchsetzte Zone, die bei 3,0 mit einem schwärzlichen Streifen abschließt. Auslaufzone etwas rötlich, nach oben unregelmäßig.

Durchsicht:

Bis 0,8 undurchsichtig, dann schwach durchsichtige Lackzone. Es folgt von 1,1 bis 3,0 eine erst heller scheinende, dann dunkler werdende Zone, die bei 3,0 dunklen Abschlußstrich hat. Bis 3,3 rötliche Auslaufzone mit gelblichem oberen Rande.

Bild 27. Deutscher Schellack.

Bild 29. Verbesserter Wackerschellack ECW.

Bild 30. Kunstschellack, blond.

Bild 36. Gummigutti in Röhren.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 6,2. Bis 1,2 kräftiges Gold. Von da bis 2,1 etwas orangegefärbt. Diese Zone schließt nach oben bogenförmig ab. Die dann folgende Zone ist kräftig orangegelb, wird nach oben heller und reicht bis 4,7. Es folgen 2 Auslaufzonen; beide schließen mit einem gelben Strich ab. Bei der ersten Zone geht der Streifen links von 5,1 und reicht bis 5,5; bei dem zweiten ist er bogenförmig, geht links von 6,1 und reicht rechts bis 6,2. In der Mitte bis etwa 6,3.

Durchsicht:

Bis 1,3 gleichmäßig gelb, undurchsichtig. Von 1,3 bis 2,2 orange, teilweise durchscheinend und nach oben bogenförmig. Von da bis etwa 4,5 hellorange durchscheinend. Von etwa 6,3 hellgelblich, erst etwas dunkler, dann heller, mit den beiden Zonenstreifen.

Bild 37. Palembang-Benzoe.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,1. Eintauchzone rötlichgräulich bis 1,0; dort bräunlicher Strich. Die Zone von 1,0 bis 1,8 ist gleichmäßig gefärbt. Es folgt dann die hochglänzende oben und unten matt eingefaßte Lackzone, die rötlichbraun ist. Die Lackzone schließt nach oben bogenförmig, nach unten gewellt ab und ist transparent. Von 3,1 bis 4,4 bräunlichrote Zone, nach oben zackig abschließend. Schwach-rosa Auslaufzone, nach oben bogenförmig.

Durchsicht:

Bis 1,8 rötlichbraun undurchsichtig. Lackzone hellgelb, in der Mitte kräftiger, an den Rändern schwächer. Von 3,0 bis 4,3 rötlichbraun, dann rötlich violette Auslaufzone, nach oben bogenförmig.

Bild 38. Sumatra-Benzoe.

Bild 39. Sapin-Schellack (Kunstprodukt).

Bild 41. Schellack, echt AC-Grant.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: etwa 3,7. Bis 0,5 rötlichbraun, dann bis 1,2 gelbbraun. Von 1,2 bis 1,6 schwarzrotbraun mit kräftigen Streifen durchsetzt. Schmale, hochglänzende Lackzone (schwarz), oberer und unterer Teil mit nach innen gewölbtem Bogen, der bis 2,1 geht. Von da bis 3,2 braune, kräftige Zone, nach oben zackig. Auslaufzone rötlich mit unterem dunklen Abschlußstrich.

Durchsicht:

Bis 1,2 vollkommen undurchsichtig. Lackzone braunrot bis 2,0. Von 2 bis 3,3 tiefbraune Zone mit welligem schwärzlichen Streifen, der bei 3,5 links anfängt und rechts bei 3,1 endet. Obere Zone etwas rötlich. Bei 3,7 leichtgewellt abschließend. Auslaufzone schwachgelb sich verlierend.

Bild 42. Schellack, allerfeinst Lemon.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 3,8. Bis 0,9 gelbbraune Zone, zwischen 0,6 und 0,7 weißlicher Eintauchstreifen. Von 0,9 bis 1,2 matte Zone, die am oberen Ende mit einem nach innen gewölbten Bogen abschließt. Bei 2,2 wird die obere Zone heller und schließt bei 3,8 ziemlich geradlinig ab.

Durchsicht:

Bis 0,9 undurchsichtig. Von da bis 1,2 hellgelbe transparente Lackzone. Bis 2,0 hellbräunlichgelbe, gesprenkelte Zone, die in eine bis 3,8 reichende braungelbe, erst heller, dann dunkler werdende Zone übergeht und bei 3,8 mit einem schwachen, gelben Strich endet.

Bild 43. Goldorange-Schellack.

Bild 44. Schellack, Gutlemon.

Bild 45. Rubinschellack, harz- und wachsfrei.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,0. Bis 0,6 rotbraun, dort schwarzer Streifen. Bis 1,0 dunkelrotbraun. Von 1,0 bis 2,4 dunkelorange, stellenweise hochglänzende Lackzone, die bis 2,7 in rotbraun übergeht und von da bis 3,2 dunkelbraun ist. Von 3,2 bis 3,7 ist die

Durchsicht:

Bei 1,0 vollständig undurchsichtig. Von 1,0 bis 2,4 hellbraune durchscheinende Zone, die stellenweise mit dunklen Streifen durchsetzt ist. Die Zone von 2,4 bis 3,9 ist rostbraun mit dunkleren Streifen durchsetzt und hat nach oben stark wellige Li-

Aufsicht:

Zone hellbraun, läuft nach oben zackig aus und hat bis 4,0 rostbraunen Auslaufrand, der nach oben wellig abschließt.

Durchsicht:

nie. Ueber dieser Linie hellbrauner Auslaufrand, der glatt abschließt.

Bild 46. Stocklack.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 3,9—4,0. Bis 0,9 hell- bis orangegelb. Von 0,9—1,1 teils glänzende Lackzone, die bis 2,4 in eine matte, nach oben bogenförmig geschlossene Zone übergeht. Von da ab bis zum Schluß wird die Zone rostbraun und ist von verschiedenen Streifen durchsetzt. Nach oben schließt die Zone zackig ab und hat rötlichen Auslaufrand.

Durchsicht:

Bis 0,9 undurchsichtig. Dann folgt eine goldgelbe teilweise hochglänzende, sonst sternbildartige Zone bis etwa 2,5. Die letztere Zone wird dunklerbraun und hat gelbe Auslaufstreifen.

Bild 47. Schellack, superfein Lemon.

Bild 48. Schellack TN Orange, freies Blatt.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,4. Eintauchzone bis 0,8, davon der untere Teil rötlichbraun, um bis etwa 1,0 in hellbraun überzugehen. Diese Zone ist nach oben hin etwas gewellt. Es folgt eine ganz schmale Lackzone, die dann bis 2,7 dunkelbraun matt wird. Die folgende Zone bis zum Schluß ist erst graubraun und geht in rostbraun über, um sehr wellig abzuschließen. Auslaufzone etwas rötlich.

Durchsicht:

Untere Zone undurchsichtig. Bei 0,8 dunkler Strich und bis 1,1 gehend. Dann kleine Sternenbilder und bis 1,4 glänzende Lackzone. Die folgende Zone ist bis etwa 2,5 goldgelb, geht dann langsam in braun über und hat zum Schluß Zickzackstrich. Auslaufzone rotbraun.

Bild 59. Manila Elemi hart.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,4. Die Eintauchzone bis 0,7 ist weiß-

Durchsicht:

Eintauch-Zone schwach durchscheinend, bei 0,8 heller

Aufsicht:

gelblich schaumig. Dann folgt bis 1,7 weißgelbe Zone, nach oben etwas wellig. Die hochglänzend transparente Lackzone geht bis 2,7, wird dann bis zirka 3,4 matt und geht allmählich in eine glasig gelbe Zone über, die in verschiedenen gelben Auslaufzonen endet.

Durchsicht:

Strich. Bis 1,7 durchscheinend weißlich. Lackzone von 1,7 bis 3,3 klar durchsichtig, dann Sternenmuster, wird bis zirka 4,5 durchscheinend und hat bei 4,7 gelbabgeschlossene Zone. Die Schlußzone ist graugelb und hat bei 5,4 gelben Bogenschlußstrich.

Bild 61. Galipot.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,2. Untere Zone weißgrau, geht links bis 2,0 und rechts bis 1,5. In der Mitte bogenförmig. Die folgende Lackzone ist glasartig transparent und reicht bis 3,7. Dann kommt bis 4,5 eine weißlich glasige Zone, nach oben bogenförmig und hieran anschließend eine mit gelbem Schlußstrich.

Durchsicht:

Untere Zone durchscheinend gelbweiß. Lack-Zone vollkommen transparent und daran anschließend gelbliche Zone, die bei etwa 4,5 mit vielen Bogen abschließt. Die Schlußzone ist grauweiß und schließt mit starkem gelblichen Strich ab.

Bild 63. Manila Elemi weich.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,5. Eintauchzone bis 0,8 schaumigweißgrau. Dann folgt eine nach oben hin bogenartig bei 1,7 abschließende etwas grauere, jedoch nicht schaumige Zone und dann eine matte nur bei 2,5 glänzende Lackzone, die transparent gelblich ist. Bei 3,3 beginnt eine weißlichglasige Zone, die bei zirka 4,5 gewellt abschließt. Die Auslaufzone ist weißgelblichgrau und endet bogenförmig.

Durchsicht:

Bei 0,8 dunkler Strich. Untere Zone nur durchscheinend. Lackzone transparent, teils gelblich. Ab 3,3 weißlich transparente Zone, die bei 4,6 gelb eingefaßten Bogen hat. Obere Zone schwach gelblich und bei 5,5 gelber Abschlußstrich.

Bild 64. Sandarak, Handelsware

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,2. Untere Zone bis 1,2 weißgelblich schaumig. Bei 1,2 gelbliche sternenartige Bilder. Dann bis 1,9 hochglänzende transparente Lackzone. Es folgt bis zum Schluß eine erst glasige, dann immer heller werdende Zone, die mit einem gelben Bogenstrich endet.

Durchsicht:

Bis 1,0 undurchsichtig. Dann bis 1,2 durchscheinend. Es folgt die hochglänzende Lackzone und daran anschließend die Schlußzone, die oft mehr, dann weniger durchscheinend ist und wolkige Gebilde hat. Bogenstrich deutlich gelb.

Bild 65. Sandarak, depurata.

Genau das gleiche Bild wie bei 64, nur mit dem Unterschiede, daß das Kapillarbild nicht so stark gelb ist. Dies kommt daher, daß die Ware ausgesucht und frei von Staub und Schmutzteilen ist.

Bild 67. Mastix Levantica natur.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 5,2. Untere Zone bis 1,5 weiß. Lackzone matt bis 2,7; am unteren Teil Sternenmuster und bei 2,0 teilweise glänzender Streifen. Von 2,7 bis 4,2 weißlichglasige Zone, die bis zum Schluß in eine weißgelbliche Zone übergeht und mit gelbem Schlußstrich endet.

Durchsicht:

Bis 0,5 undurchsichtig, dann durchscheinend, um bei etwa 1,5 wieder dunkler zu werden. Lackzone bis etwa 2,7 transparent, glänzend. Von 2,7 bis etwa 4,2 weißgelblich, durchscheinend, nach oben bogenförmig. Bis zum Schluß grauweiß, deutlicher gelber Schlußstreifen.

Bild 68. Mastix Levantica elect.

Dieses Bild ist genau dasselbe wie bei 67, nur mit dem Unterschiede, daß die bei 2,0 befindliche Lackzone etwas geprägter und glänzender ist. Der Grund wird auch hier in dem Fehlen der Staub- und Schmutzteile zu suchen sein.

Bild 78. Manila-Kopal, spritlöslich.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,8. Bis etwa 0,5 etwas gräuliche Zone und von da bis 1,3 weiße schaumige Zone. Lackzone von 1,3—2,0. Dieselbe ist von 1,3—1,5 glänzend, von

Durchsicht:

Untere Zone undurchsichtig. Lackzone weiß transparent. Folgende Zone durchscheinend von 3,6 ab etwas dunkler gelblich. Schlußzone grau.

Aufsicht:

1,5 bis 1,8 matt und von 1,8 bis 2,0 hochglänzend. Farbe gelblichweiß. Die glasig weiße Zone reicht bis 4,8 und ist von 3,6 ab etwas weißer. Auslaufzone schwachgelblich mit gelbem Schlußstrich.

Bild 80. Deutsches Kiefernharz.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: 4,6. Untere Zone bis etwa 2,0 gelblichgrau. Bei 0,8 brauner Streifen. Die Lackzone beginnt bei 2,0, ist hochglänzend transparent und reicht bis 3,3; sie schließt nach oben gradlinig, nach unten mit starkem Bogen ab. Von 3,3 ab wird die Zone matt gelblich und glasig; sie schließt wellig ab, Auslaufzone etwas rötlich, schwach gelber Schlußstrich.

Durchsicht:

Untere Zone undurchsichtig. Lackzone bis 3,3 transparent glänzend; ab 3,3 mattglänzend. Von dort bis 4,3 glasige Einschlußzone in der Mitte. Obere Zone nach unten gewellt graugelb, nach oben gelber Bogenstrich.

Bild 81. Deutsches Fichtenharz.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe: ca. 4,5. Untere Zone graugelb mit braunem Strich bei 0,7. Hochglänzende Lackzone von etwa 2 bis 3,1 und nach oben ziemlich grade. Die Zone ist transparent. Nach unten macht die Zone zwei nach innen gewölbte Bogen und hat in der Mitte einen schmalen Auslaufstreifen, der bis 1,3 heruntergeht. Von 3,1 bis 3,6 matte Lackzone, die bis zum Schluß ins weißgelbliche glasig übergeht und nach oben zackig endet.

Durchsicht:

Bei 0,7 dunkler Streifen, sonst ist die untere Zone undurchsichtig. Lackzone goldgelb transparent und stellenweise matt. Vor der Schlußzone gelblich matte Zone, gesprenkelt. Zum Schluß deutlich graue Auslaufzone mit gelbem Schlußstreifen.

Bild 82. Schellackersatz.

Bild 83. Schellackersatz „Carpentol".

Bild 86. Albertolschellack.

Mischungen von Harzen.

Bild 5. Mischung je $2\frac{1}{2}$ ccm frz. Harz M und Akkaroidharz, rot, raffiniert.

Aufsicht:

Gesamtsteighöhe bis zum äußersten Zacken: 5,0. Bis 2,3 hellrotbraun. Eintauchzone bis 1,0, dortselbst feine schwärzliche Streifen. An den Rändern rechts und links sieht man feine hellrote Striche, die in die Lackzone übergehen. Von 2,3 abwärts bis zu etwa 1,0 herunter erstreckt sich in der Mitte die auslaufende Lackzone, die mit dunkelrot beginnt und mit hellrot endet. Die Ränder der Zone sind dunkel eingefaßt. Von 2,4 bis 3,4 rotbraune, hochglänzende Lackzone, die nach oben fast glatt abschneidet, unten in die erwähnte Zunge ausläuft. Der untere Lackzonen-Teil ist rechts und links nach oben gewölbt. Von 3,4 bis 3,6 schmaler, dunkelbraunroter Zonenrand. Von 3,6 bis 3,8 und von 3,8 bis 4,1 zwei weitere helldunkelbraune Zonen; letztere Zone wird dann immer heller und schließt bei 4,6 ab, sich rechts bis 4,8 und links bis 5,0 vorschiebend, so daß die obere Zonengrenze also halbmondförmig ist. Es findet sich dann wieder ein gelber Rand. Eine weitere, schwach gelb gefärbte Zone läuft dann links bis 5,4, rechts bis 5,2 und schneidet sonst gradlinig ab.

Durchsicht:

Die untere Zone ist undurchsichtig. Die Lackzunge und -Zone ist bis 3,5 vollkommen transparent und schneidet dort scharf ab. Von 3,5 bis Schluß ist die Zone weniger transparent und schließt mit einem dunklen Strich ab. Darüber befindet sich ein gelbbräunlicher Rand, der allmählich in die bei der Aufsicht nur schlecht erkennbare Zone übergeht, immer heller wird und dann geradlinig, d. h. von links nach rechts abfallend, abschließt. Abschlußstrich deutlich hellbräunlich.

Bild 6. Mischung von gleichen Teilen amerik. Harz M und Akkaroidharz, rot, raff.

Bild 7. Mischung von gleichen Teilen amerik. und franz. Harz M.

Bild 14. Mischung von gleichen Teilen Akka-roidharz rot, Palmendrachenblut, Rohschellack.

Bild 9. Mischung von gleichen Teilen Sandarak und Mastix.

Bild 70. Mischung von gleichen Teilen Mastix und Fichtenscharrharz roh.

VIII. Das Verhalten der Harze im Ultraviolettlicht der Analysenquarzlampe.

Die Betrachtung von Harzen unter dem Licht der Analysenquarzlampe wurde gleichzeitig von K. Schmidinger[455]) und dem Verfasser in Gemeinschaft mit Toeldte gemacht. Während der erste aber nur die Harze in ihrer Originalform, also meistens in Stücken untersuchte, fanden wir, daß diese Art der Betrachtung kein ausreichendes Bild erlaubt. Die Harze, die z. T. sehr starke Fluoreszenzerscheinungen aufweisen, absorbieren das Ultraviolett entsprechend in den oberen Schichten und je nach der Gestaltung der Stücke ist die Erscheinung der Bestrahlung eines ganzen Stückes außerordentlich verschieden. Da auch die Oberfläche oxydiert oder sonst chemisch verändert sein kann, wird das Bild noch verworrener. Dies zeigt sich dann besonders, wenn man etwa ein Stück zerschlägt und die kleineren Stücke neben ein Stück ursprünglicher Größe legt. Man wird im allgemeinen finden, daß die kleineren Stücke bedeutend heller leuchten, da sie eine relativ größere Oberfläche haben, nicht nur, wie Schmidinger beobachtet hat, weil die Oberflächenschicht chemisch verändert ist. Wir haben deshalb auch die Harze in Form von Pulver untersucht, und tatsächlich bekommt man dann viel gleichmäßigere Resultate und hellere Fluoreszenz. Ferner wurden die Harze gelöst, und zwar in Butylalkohol, der sich für die meisten Harze als ein recht gutes Lösungsmittel erweist und der selbst keine oder wenigstens nur eine verschwindend geringe Fluoreszenz aufweist. Schließlich haben wir auch den Rückstand betrachtet, der sich nach Abdunsten des Lösungsmittels ergab.

Die Erscheinung, die eine Reihe von Harzen umfaßt, sei, soweit das möglich ist, durch die folgende Tabelle dargestellt. Einen wirklichen Anhaltspunkt wird man immer nur dann gewinnen können, wenn man die Erscheinung selbst sieht und mit genügendem Vergleichsmaterial unmittelbare Vergleiche anstellt. Um aber wenigstens einen gewissen optischen Eindruck wiederzugeben, ist in der Tabelle eine verschiedene Druckweise angewendet worden:

[455]) K. Schmidinger, Farb. Ztg. 1926, 31, 2451.

— bedeutet: Nicht aufleuchtend.
Petitdruck bedeutet: Schwaches Leuchten.
Gewöhnlicher Druck: Deutliches Leuchten.
Sperrdruck: Starkes Leuchten.
Fettdruck: Sehr starkes Leuchten.

Man sieht, daß bei den Harzen eine bläuliche Fluoreszenz vorwiegt, daß immerhin sowohl in Bezug auf die Stärke der Fluoreszenz, wie auch in dem Farbton, sich deutliche Unterschiede finden, die gelegentlich eine Identifizierung oder zum mindesten eine Sicherung der Identifizierung gewährleisten, oder auch einen Hinweis auf die Möglichkeit des Vorhandenseins des einen oder des anderen Harzes geben. Solch ein Fingerzeig wird bei der Auswahl der anzuwendenden analytischen Methoden, wenn unbekannte oder Harzmischungen vorliegen, oft von Wert sein können.

Zu unserer Tabelle sei noch hinzugefügt, daß die schöne, orangefarbene Fluoreszenzerscheinung beim Schellack vom Farbstoff abhängt, denn gebleichter Schellack hat die uncharakteristische bläuliche Fluoreszenz, die soviele Harze aufweisen.

Die Tatsache, daß im Gegensatz zum Kolophonium sowohl verestertes wie auch mit Kalk neutralisiertes Kolophonium stark leuchtet, brachte uns auf den Gedanken, daß überhaupt bei der Neutralisation von Kolophonium die Fluoreszenzerscheinungen stärker werden können. Dies bestätigte sich indessen nicht, wenigstens nicht in dem erwarteten Maße.

Bei einem Versuch wurde Kolophonium in Alkohol gelöst und einmal etwa zur Hälfte fast vollständig neutralisiert und schließlich mit einem kleinen Ueberschuß Alkali versetzt. Die Lösungen sowie die Abdampfrückstände wurden verglichen und ergaben das folgende Bild:

Nr.	Art des Harzes	Stücke	Pulver	Lösung	Abdampfrückstand
1	Kolophonium	graugrünlich (frischer Bruch stärker)	hellblau	grünlich	bläulichgrün
2	Gehärtetes Harz	hellblau	hellblau	hellblau	blau
3	Esterharz (S.-Z. = 17)	hellblau	hellblau	hellblau	blau
4	Manilakopal weich, hell	grünlich-blaugrau	grünlichgrau	grünlichgrau	bläulichgrau
5	„ „ mittel	grünlich-blaugrau	grünlichblaugrau	bläulichgrau	bläulichgrau
6	„ hart	bläulich (sehr gleichmäßig)	grünlichgraublau	bläulichgrau	bläulichgrau
7	„ „	violett, Kanten grünlich	bläul.grün, grün. Stich	bläulichgrau	bläulichgrau
8	„ „	grünlichblau (Kanten durchschein.)	bläulichgrau, rotstichig	bläulichgrau	bläulichgrau
9	Kaurikopal, hell	grünlich	hellblau	bläulich	bläulich
10	„ dunkel	bläulichgrün o (dunkle Stellen)	gelblichgrün	bläulichgrau	bläulich
11	„ Abfall	ähnlich wie 10, nur einzelne leuchtende Stellen	gelblichgrün	bläulichgrau	bläulich
12	Kongokopal	hellblau (dunkle Stellen)	hellblau	hellblau	hellblau
13	„	hellblau (durchschein., innen violett)	hellblau	hellbläulich	bläulich
14	„	hellblau, rötlicher als 12 und 13)	violett	hellbläulich	bläulich, etw. rotstich.
15	„	hellblau, Ränder grünlich	blauviolett	hellbläulich	bläulich
16	Albertol 117 R normalhell	hellblau!	hellblau!	blau!	blau!
17	„ 111 L dunkel	blau!	hellblau!	blau!	hellblau!
18	„ 82 F extrahell	hellblau!	hellblau!!	blau!	hellblau!!
19	Bakelite, spritlöslich	grünlichgrau	—	—	—
20	Schellack (TN)	orangerot	orangerot	orangerot	orangerot
21	„ orange	orangerot	orangerot	orangerot	orangerot
22	Sandarak	teils bläulich, teils grünlich	blau	grünlichgrau	bläulichgrau
23	„ andere Sorte	teils bläulich, teils grünlich	blau	grünlichgrau	bläulichgrau
24	Bernstein (geschmolzen)	hellgrün	hellgrün	hellbläulich	hell bläulichgrün
25	Dammar	graubläulich, sehr gleichmäßig	rötlich violett	bläulichgrau	bläulich
26	Benzoë	bläulichgrau	bläulichgrau	gelblichgrau	bläulichgrau
27	Mastix	—	bläulichgrau	bläulich	hellbläulich
28	Drachenblut	—	—	rot, gelb. Schimmer	—
29	Guajakharz	violett (frischer Bruch stärker)	violett	violett	violett
30	Myrrhe	—	grünlichgelb	grünlichgrau	grünlichgrau
31	Terpentin, gewöhnlich	—	in Substanz: bläulich	bläulichgrün	grünlichblau
32	Kopaivabalsam	—	in Substanz: bläulich, etwas heller als 30	bläulichgrün	grünlichblau

a) Kolophonium	. . . .	bläulichgrün,
b) „	halb neutralisiert . . .	grünlicher, etwas heller
c) „	fast neutralisiert	noch grünlicher, matt,
d) „	bei Alkaliüberschuß . .	wie c).

Die Farbe von „c" und „d" war der des kristallisierten Harzesters sehr ähnlich. Wenn auch die Neutralisation der COOH-Gruppe einen wesentlichen Einfluß zu haben scheint, so ist sie doch keineswegs das Ausschlaggebende, wie ja schon die Tatsache beweist, daß der kristallisierte Harzester von dem amorphen sich außerordentlich stark unterscheidet.

Daß übrigens nicht bloß die chemische Zusammensetzung, sondern auch der physikalische Zustand von großer Wichtigkeit ist, geht daraus hervor, daß der kristallisierte Harzester nicht die schöne hellblaue Fluoreszenz wie der amorphe Harzester, aus dem er gewonnen war, sondern eine grünlich-blaue und wesentlich mattere Färbung aufwies.

Ebenfalls in Gemeinschaft mit Toeldte habe ich versucht, die von E. Stock empfohlene Kapillaranalyse mit der Fluoreszenzanalyse zu verknüpfen, und es scheint in der Tat, als ob auf diesem Wege es öfter möglich sein wird, Entscheidungen herbeizuführen oder Anhaltspunkte für exaktere Untersuchungen zu gewinnen, als es mit beiden Methoden für sich geschehen kann. Zwar hat sich ergeben, daß bei Harzgemischen, bei deren Untersuchung ja in erster Linie derartige Methoden in Frage kommen, sich kaum jemals eine Zone findet, die die charakteristische Fluoreszenzfarbe einer Komponenten zeigt. Wohl aber sind in den verschiedenen Zonen Entmischungserscheinungen vorhanden, sodaß das eine oder andere Harz überwiegt und seine Fluoreszenzfarbe mehr zur Geltung kommt. So kann man z. B. bei Mischungen von Wackerschellack (einem Kunstharz) mit Schellack mit Orangeschellack in allen Zonen die ins Grüne spielende Verfärbung der sonst rein orangefarbenen Fluoreszenz der betreffenden Schellackzonen deutlich erkennen.

Es mögen die Ergebnisse an den wichtigsten Kapillarbildern hier angeführt werden. Die Fluoreszenzerscheinungen wurden an den Kapillarstreifen von E. Stock beobachtet, die dieser dem Verfasser liebenswürdigerweise zu diesen Untersuchungen überließ.

Als besonders bemerkenswertes Resultat muß angeführt werden, daß die im Tageslicht am wenigsten sichtbaren Zonen oft unter der Quarzlampe am hellsten aufleuchten. Fast immer sind die Zonen durch eine sehr

schmale, oft strichförmige außerordentlich leuchtende Zone abgeschlossen. Diese ist mit ganz wenigen Ausnahmen hellblau, nur bei dem Kunstharz Albertolschellack war sie hellgrau und bei einem anderen Kunstharz (Konstanz) grün.

Akaroidharze leuchten nur ganz schwach, meist in bräunlichen, gelblichen Tönen.

Kolophonium, Galipot und ähnliche Harze zeigen meistens grünlich und blau fluoreszierende Zonen, rohes Fichtenscharrharz mehr violette Töne.

Schellacke zeichnen sich (bis auf den gebleichten) durch schön orangefarben hell leuchtende Zonen aus, die durch mehr braune und schwächer leuchtende unterbrochen sind. Die braunen Zonen treten aber bei Lemonschellacken und auch bei dem TN Schellack mehr zurück.

Benzoe, Manila-Elemi, Mastix, Manilakopal und Sandarak haben wieder mehr bläuliche und grünliche Töne, die aber in Anordnung und Leuchtkraft recht verschieden sind. Uebrigens zeigten weitere Untersuchungen bisher, daß bei größerem Material auch bei der Fluoreszenz der Kapillarbilder die Variabilität der Harze zutage tritt.

Sehr interessant verhalten sich die Mischungen. Kolophonium läßt sich in Mischung mit Akaroid durch das Auftreten grünlicher Zonen und Einsprengsel in einigen Zonen recht deutlich erkennen. Dagegen ist es in Mischung mit Schellacken weniger zu erkennen, wenn es auch das Schellackbild verändert. Einige Kunstharze sind sehr deutlich durch Verfärbung der Schellackzonen charakterisiert.

Ein sehr wichtiges Moment zeigt die Nummer 65 und 66 der folgenden Aufstellung. Man sieht, daß Mischungen derselben Harze recht verschiedene Fluoreszenzbilder bei der Kapillaranalyse zeigen, wenn das Mengenverhältnis verändert wird, obwohl gewisse Aehnlichkeiten zu bemerken sind.

Im ganzen kann man sagen, daß die Kombination von Kapillaranalyse und Fluoreszenzanalyse in vielen Fällen sehr gute Hinweise gibt, die bei der umständlichen und meist recht schwierigen chemischen Untersuchung die Arbeit erleichtern können. Das Urteil wird durch die Betrachtung der Kapillarbilder unter der Quarzlampe oft gestützt und gesichert werden. Man hat in der Kapillar-Fluoreszenz-Analyse eine Methode, die mehr leistet, als beide Methoden einzeln leisten können. Aber die letzte Sicherheit über die Anwesenheit eines Harzes in Gemischen wird doch nur die Isolierung charakteristischer Bestandteile geben.

Es mögen nun die Beschreibungen der Fluoreszenzbilder folgen. Die erste Rubrik enthält die fortlaufende Nummer von E. Stock. Die Zonen sind so angegeben, wie sie sich in der Dunkelbeleuchtung ergeben, sind also nicht identisch mit den Kapillarzonen, wie sie bei Tageslicht zu erkennen sind.

Die Leuchtkraft ist durch verschiedene Druckart wie auf Seite 346 wiedergegeben. Außerdem waren noch einige Zeichen erforderlich:

/ bedeutet sehr schmale Zone, scharfe Trennungslinie
// „ schmale Zone, scharfe Trennungslinie
/// „ breite „ „ „
//// „ sehr breite „ „ „
./., .//. usw. bedeutet: sehr schmale, schmale usw. Zone, keine scharfe Trennungslinie.
(/), (//) usw. bedeutet entsprechende Breite bei allmählichem Uebergang in die folgende Zone.
Die Zonenbeschreibung beginnt mit der untersten Zone.

Akaroidharze.

(Bei Verweisen bedeuten die Zahlen die laufenden Nummern)

Lfde. Nr.	Nr. von E. Stock		
1	1	Akaroid rot, raff.	*dunkel, nur oben grünlichgrau* // hellblau //
2	2	Akaroid rot, fein Pulv.	wie 1
3	9	Akaroid entfärbt	*gelblich, in der Mitte dunkler Streifen* /// *grünlichgrau* // **hellblau** //
4	10	Akaroid gelb	*gelblich* .///. *braun* //// *gelblichgrau* /// **hellblau** //

Kiefern- und Fichtenharze, Kolophonium.

5	3	Französisches Harz	**grünlichblau** //// grün /// **grünlichblau** (///) bläulichgrau //// **hellblau** /
6	4	Amerikanisches Harz	wie 5
7	60	Resina pini raff.	grünlichblau .///. grün (//) bläulichgrün, heller werdend /// **hellblau** /
8	61	Galipot	ganz ähnlich wie 7
9	62	Fichtenscharrharz, roh	*blauviolett* (//) *violettbraun,* heller werdend ////
10	80	Kiefernharz, von E. Stock hergestellt	*blau* .///. grün .//. hellgrünlich (////) hellbläulich ./. hellgrau // **hellblau** /
11	81	Deutsches Fichtenharz aus dem Handel	ähnlich wie 10

Lfde. Nr.	Nr. von E. Stock		
12	84	Kieferngalipot	*grünlichgrau* //// *grün, unrein* // heller grünlich // grünlichblau // hellblau // hellblau /
13	85	Kiefernbalsam	hellblau, matt ./// . *grün, unrein* .//. hellgrünlich (///) hellbläulich (///) hellgrau // **hellblau** /

Schellack und Stocklack.

14	13	Rohschellack	**orange** //// braun / **orange** .///. braun .///. bräunlich orange .///. orange //// **hellblau** //
15	17	Rubinschellack, GT,	bräunlich orange .///. bräunlichgrau .////. bräunlichorange (////) **hellblau** //
16	18	Rubinschellack, klarlöslich	orange .///. bräunlich orange /// orange .//. **hellblau** //
17	25	Rubinschellack WHF, klarlöslich	wie 16
18	26	Rubinschellack HF, trüblöslich	orange .///. braun // violettbräunlich (///) bräunlichorange (///) **hellblau** /
19	35	Naturschellack, orange	wie 14
20	40	Heller Blutschellack, Knopflack	bräunlich orange /// braun .//. bräunlich orange, lichter werdend /// hell reinblau /// **hellblau** /
21	41	Schellack, echt Granat	wie 16
22	42	Schellack, allerfeinst, Lemon	gelborange .///. orangeblau (//) rein orange (///) hell rötlich orange (///) rein blau // **hellblau** /
23	43	Goldorange-Schellack	ähnlich wie 21
24	44	Schellack, gut Lemon	ähnlich wie 22
25	45	Rubinschellack, harz- und wachsfrei	rötlich orange /// violettbraun .///. rötlichbraun .///. rötlich orange .///. hellblau // hellblau /
26	46	Stocklack	ähnlich wie 14 und 19
27	47	Schellack, superfein Lemon	ganz ähnlich wie 22 und 24
28	48	Schellack TN	ähnlich wie 22, alle Farben etwas dunkler
29	87	Schellack, fein blond	ähnlich wie 16

Verschiedene Harze.

Lfde. Nr.	Nr. von E. Stock		
30	37	Benzoe, Palembang	*bläulichgrün* .///. *grau* // grünlichgrau // bläulich // **hellblau** /
31	38	Benzoe Sumatra	wie 30
32	59	Manila-Elemi, hart	blau // hellblau // bläulichgrau .///. bläulichgrau (///) hellbläulich /// **hellblau** /
33	63	Manila-Elemi, weich	ähnlich wie 32
34	67	Mastix naturalis	**blau** (///) **hellgrün** (///) **hellblau** (////) bläulichgrau // **hellblau** /
35	75	Manilakopal, spritlöslich	***blau mit dunklem Streifen*** .//. ***grünlich mit zwei dunkleren Streifen*** /// **grün** / hellblau (////) hellgrau // **hellblau** /
36	64	Sandarak, Handelsware	**hellblau** (///) grün .///. **hellblau** ////
37	65	Sandarak, depurata	ganz ähnlich wie 36
38	66	Sandarak, naturalis	ganz ähnlich wie 36

Kunstharze.

Lfde. Nr.	Nr. von E. Stock		
39	15	Achatschellack SA	*bläulichgrün* .///. **hellblau** .//. *grün* .///. **hellblau** ////
40	16	Achatschellack SB	ganz ähnlich wie 39
41	19	Wackerschellack EC	**zeisiggrün** .///. graugrün /// **zeisiggrün** .////. hellblau ///
42	29	Verbesserter Wackerschellack ECW	graugrün .////. *grünlichgrau* (/) graugrün (///) hellblau ///
43	28	Montol-Kunstschellack	alles dunkel, nur oben bräunlichgrau / hellblau (/)
44		Kunstschellack KL 14	gelblichgrau /// *grau* /// *gelblichgrau* /// **blau** (/)
45	39	Sapin-Schellack	*gelblichgrau* .//. *grau* // *hellgrau* /// **blau** (//) bläulichgrau // **hellblau** /
46	23	Triumphschellack	*grünlichgrau* .////. *grau, ganz schwach* .///. bräunlich // hellbläulich //
47	86	Albertolschellack	*bräunlichgrau* //// *dunkel bräunlichgrau* /// *bräunlichgrau* /// *hellgrau* /

Mischungen.

Mischungen mit Akaroid.

Lfde. Nr.	Nr. von E. Stock		
48	5	Akaroid rot + franz. Harz (1:1)	*unten alles dunkel im mittleren dunkelsten Streifen* grünlich leuchtende Figuren / *schwach grünlich* ./. **hellblau** /
49	6	Akaroid, rot + amer. Harz	wie 48
50	12	Akaroid, rot raff. + Akaroid, gelb (1:1)	*rötlichbraun* ./ / /. *mehrere graue, schwach abgestufte Zonen* (/ / /) *sehr schwach braun* / / / *gelblichgrau* / / hellblau / / /

Mischungen mit Schellack, Stocklack usw.

Lfde. Nr.	Nr. von E. Stock		
51	89	Schellack orange II + Manilakopal spritl. (1:1)	ähnlich wie 16
52	91	Körnerlack + Manilakopal (1:1)	ähnlich wie 28, alle Farben etwas heller als bei Körnerlack
53	92	Schellack, orange I + deutsch. Kiefernharz (1:1)	hell graugelb / / *braun* / orangegelb / / *rötlichbraun* heller werdend (/ / /) hell orangebraun ./ / /. **hellblau** /
54	93	Schellack, orange I + deutsch. Fichtenharz	ähnlich wie 53
55	95	Schellack, fein blond + Albertolschellack	hell bräunlichgelb ./ / /. *gelblichbraun* ./ / /. hellbräunlich, heller werdend ./ / / /. hellgelb / hellgrau / / **hellblau** /
56	98	Schellack, fein blond + Schellackersatz Konstanz	tief gelb ./ /. *braun,* heller werdend (/ / / /) *olivbraun* / / **grün** /
57	22	Rubinschellack + Wackerschellack EC	gelbgrün / / / *braun* ./ /. grünlich grau ./ / / /. **hellblau** /
58	24	Rubinschellack + Triumphschellack	orange / / / *bräunlich* / / violettbräunlich (/ /) orange bräunlich (/ / / /) **hellblau** /
59	49	Knopflack + Sapinschellack	gelblichgrau ./ / /. *grau* (/ /) *hellgrau* (/ /) hell gelblichgrau / / / hellblau / / **hellblau** /

Mischungen mit Manilakopal (außer mit Schellack).

Lfde. Nr.	Nr. von E. Stock		
60	72	Manilakopal, spritl. + Mastix naturalis (1:1)	ähnlich wie 34
61	73	Manilakopal, spritl. + Sandarak naturalis	ähnlich wie 36
62	96	Manilakopal, spiritl. + Albertolschellack	o l i v g r ü n mit h e l l e n S t r e i f e n .///. *olivbraun* // o l i v g g r ü n, h e l l e r w e r d e n d (////) olivbraun // **grün** /
63	99	Manilakopal, spritl. + Schellackersatz Konstanz	z i t r o n e n g e l b / bräunlich orange .///. *braun* .///. hell olivgrün //// **grün** //

Verschiedenes.

Lfde. Nr.	Nr. von E. Stock		
64	94	Deutsches Kiefernharz + Albertolschellack	*grünlichgrau* .///. *olivgrün,* heller werdend (///) *grünlichgrau* .//. bläulichgrau // **hellblau** /
65	70	Mastix naturalis + Fichtenscharrharz roh (1:1)	*bläulichgrau* .///. *grau* /// heller werdend (///) grauviolett // v i o l e t t // **hellblau** /
66	71	Mastix naturalis + Fichtenscharrharz roh (1:1,5)	*bläulichgrau* // *braun* / violett (/) *bräunlichgrau* // violettgrau (//) hellgrau (//) violettgrau // violett // **hellblau** /

Tabellen

1. Uebersichtstabelle über die Löslichkeit der wichtigeren Harze.

	Azeton	Aether	Aethyl-azetat	Aethyl-alkohol	Amyl-azetat	Amyl-alkohol	Benzin	Benzol	Chloro-form	Eisessig	Methyl-alkohol	Schwefel-kohlen-stoff	Terpen-tinöl	Tetra-chlorkoh-lenstoff
Akaroid	ful.	swl.	—	l	—	l.	ful.	—	wl.	ul.	l.	ful.	ful.	wl.
Ammoniakum .	—	tl.	—	bis 90	—	—	—	—	tl.	tl.	—	tl.	—	tl.
Asant	—	tl.	—	bis 90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Benzoe (Siam) .	tl-fvl.	fvl.	—	fvl.	—	tl.	tl.	—	l.	—	—	wl.	tl-wl.	fvl.
„ (Sumatra)	tl-fvl.	fvl.	—	fvl.	—	tl.	tl.	—	fl.	—	—	ful.	tl-wl.	fvl.
Bernstein . . .	ul.	ful.	—	ful.	—	ful.	ful.	ful.	ful.	ful.	ful.	tl.	tl.	—
Dammar (außer Sumatra) . .	ca. 80	fvl. (oft>90)	tl.	75—90	l.	l.	tl-fvl.	l.	l.	tl.	50/80	l.	fvl.	l.
„ (Sumatra)	ca. 80	um 60	tl.	tl.	l.	l.	tl-fvl.	l.	l.	tl.	um 60	l.	fvl.	l.
Drachenblut . .	—	l.	tl.	l.	l.	l.	tl.	tl.	tl.	l.	—	l.	l.	tl.
Elemi, weich .	tl-fl	fvl-vl.	fvl-vl.	fvl-vl.	fvl-vl.	vl.	tl-fvl.	l.	l.	—	tl.	l.	fvl-vl.	tl.
„ hart . .	tl.	tl.	fvl-vl.	fvl-vl.	fvl-vl.	tl-fvl.	tl.	fl-l	fl-l.	—	fvl.	tl-fvl.	tl.	tl.
Euphorbium . .	—	25—30	—	tl.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Galbanum . . .	—	—	—	45-90 (ger.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Guajak	—	ca. 20-90	tl-fvl.	über 80	tl-fvl.	—	max. 10%	tl.	tl-fvl.	—	—	12/37	ca. 40/60	—
Gummigutt . .	—	l.	—	l.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gurjunbalsam .	—	fvl.	vl.	vl.	—	—	fvl.	vl.	vl.	—	—	fvl.	vl.	—
Jalape	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kanadabalsam .	—	fvl-vl.	vl.	90—95 (90%ig. Alk.)	—	—	85/90	vl.	vl.	—	—	—	fvl-vl.	—
Kolophonium .	l.	l.	l.	l.	l.	l.	ca. 90-fvl.	vl.	vl.	vl.	fvl-vl.	vl.	vl.	vl.
Kopaivabalsam														
Para	—	vl.	fvl.	fvl.	—	—	fvl.	vl.	—	—	—	fvl.	vl	—
Marakaibo . .	—	vl.	fvl.	fvl.	—	—	vl.	—	vl.	—	—	vl.	vl.	—

1. Uebersichtstabelle über die Löslichkeit der wichtigeren Harze. (Fortsetzung)

	Azeton	Aether	Aethyl-azetat	Aethyl-alkohol	Amyl-azetat	Amyl-alkohol	Benzin	Benzol	Chloro-form	Eisessig	Methyl-alkohol	Schwefel-kohlen-stoff	Terpen-tinöl	Tetra-chlorkoh-lenstoff
Kopale														
Angola . . .	fvl.	50/75	—	60/85	fvl.	fvl.	ca. 30	tl.	40/60	ful-wl.	ca. 30	—	ca. 20/30	wl-tl.
Benguela . .	wl-tl	—	—	tl.	tl-fvl.	wl-tl.	wl.	wl-tl.	—	ful-wl.	wl-tl.	—	wl.	—
Benin	tl.	tl.(ca.50)	tl.	tl.	tl-fvl.	tl.	tl.	tl.	tl.	ful-wl.	wl.	—	wl.	—
Borneo . . .	—	10/40	—	wl-tl.	—	—	10/50	—	—	—	—	—	wl.	—
Brasil	ca. 80	ca. 60	—	ca. 75	—	ca. 80	ca. 20.	ca. 85	ca. 50	—	ca. 55	—	—	—
Java	—	—	—	wl.	—	—	—	tl-fvl.	tl-fvl.	—	—	tl-fvl.	—	—
Kauri	60/90	40/70	—	60 70	fvl.	fvl-vl.	tl.	tl.	tl. (40/60)	—	ca. 50/70	—	ca. 25/40	ca 20/35
Kolumbia . .	ca 35	ca. 55	—	ca. 80	—	75	ca. 20	ca. 40	ca 40	—	ca. 45	—	—	—
Kongo . . .	60/90	ca. 50	—	20/70	fvl-vl	> 80	ca. 40	tl.	ca. 40/60	—	ca. 30/50	—	ca. 25/40	ca. 20
Loango . . .	ca. 65	ca. 75	—	ca. 70	—	—	ca. 55	ca. 65	ca. 90	—	—	—	—	—
Madagaskar .	ca. 35	ca. 35	—	25/65	ca. 75	ca. 80	ca. 20	ca. 45	ca. 30	—	ca. 20	—	ca. 40	ca. 15
Manila, weich	fvl.	70/90	tl.	90/100	fvl.	fvl.	swl.	tl.	tl.	swl.	—	—	ca. 35/40	ca. 40
„ hart	50/90	40/50	wl-tl.	40/50	tl.	fvl.	swl.	tl.	tl.	ful.	—	—	ca. 20/30	ca. 30
Sansibar . . .	ca. 25	20/40	—	ca. 70/90	ca. 60/70	ca. 40	ca. 40/50	tl.	wl.	—	ca. 15/30	—	ful-wl.	ful.
Sierra Leone .	tl-fvl.	50/60	—	ca. 40/60	fvl.	fvl.		50 u. mehr	ca. 50	—	ca. 50	—	—	ca. 30
Singapore . .	—	tl.	—	tl.	—	—	tl.	tl.	—	—	—	—	tl.	—
Mastix	tl.	vl.	—	tl.	vl.	vl.	wl-tl.	vl.	tl.	tl.	tl.	wl.	tl.	—
Myrrhe Bisabol	—	—	—	ca. 50 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ Heerabol	—	—	—	ca. 20 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Perubalsam . .	vl.	—	—	vl.	vl.	vl.	—	—	vl.	—	—	s. S. . .	—	—
Sandarak . . .	fvl-vl.	fvl-vl.	—	fvl-vl	—	fvl-vl.	wl.	wl-tl.	tl.	tl.	tl.	ful-wl.	tl.	15-30
Schellack . . .	50-80 %	10-25 (meist 15/20)	—	85-98	tl-fvl.	fvl.	ful. (2-6)	10-20	25-40	vl.	vl.	ful.	ca. 10-15	5-15
Styrax	—	fvl.	—	fvl.	—	—	tl.	fvl.	—	—	—	fvl.	—	—
Terpentin, gew.	—	vl.	vl.	vl.	vl.	vl.	tl. über 90	vl.	vl.	vl.	vl.	fvl.	vl.	vl.
„ feiner	l.	vl.	vl.	vl.	vl.	vl.	fvl.	vl.	vl.	vl.	vl.	tl-fvl.	vl.	vl.
Tolubalsam . .	—	tl-fvl. (50-90)	vl.	vl.	—	—	ful-wl.	fvl.	fvl.	—	—	wl-tl.	25-60	—
Weihrauch . .	tl.	tl.	—	tl.	—	tl.	tl.	ful.	tl.	ful.	tl.	tl.	tl.	—

2. Löslichkeit verschiedener Harze in Epi- u. Dichlorhydrin nach Valenta.

Harz	Löslichkeit in Epichlorhydrin	Löslichkeit in Dichlorhydrin
Elemi . . .	leicht und vollkommen löslich, sowohl kalt wie in der Wärme; gibt gelbliche bis grünliche Lösungen, beim Verdunsten klare klebrigeSchichten hinterlassend.	löst leicht und vollkommen, beim Erwärmen bräunt sich die Lösung.
Mastix . . .	löst leicht in der Kälte und Wärme, die Lösung ist lichtgelb und hinterläßt beim Verdunsten eine farblose, glänzende Schicht.	löst etwas schwerer, beim Erwärmen bräunt sich die Lösung.
Dammar . .	löst unvollkommen, leichter in der Wärme; das klare gelbliche Filtrat gibt eine feste, klare, farblose Lackschicht.	löst in der Kälte ziemlich leicht mit bräunlicher Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen dunkelbraun-violett
Kourbaril-Kopal . .	löst kalt unvollständig, in der Hitze fast vollständig, zu klarem gelblichem Firnis.	löst kalt vollkommen, gelbe Lösung wird beim Erwärmen braun.
Drachenblut .	löst leicht mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes, die Lösung ist blutrot, gibt klare Lackschicht.	löst weniger leicht, unvollkommen. Lösung gelbrot.
Sandarak . .	löst kalt und warm unvollkommen, die Lösung ist hellgelb gefärbt.	löst kalt vollkommen, die braungelbe Lösung wird in der Wärme tiefbraun.
Schellack gebleicht .	Löst wenig, auch warm unvollkommen.	löst in der Wärme leicht und vollkommen. Lösung gelblich, wird nicht braun. Lackschicht trocknet sehr langsam.
Sansibarkopal	löst in der Kälte zum Teil, leichter warm, die Lösung ist lichtgelb und gibt eine harte klare Schicht.	löst kalt teilweise mit bräunlicher Farbe, beim Erhitzen dunkelbraune Lösung.
Angolakopal .	löst in der Kälte teilweise, leichter warm; die schwach gelbliche Lösung gibt eine feste Lackschicht.	löst leichter, die Lösung wird beim Erwärmen braun.
Manilakopal .	löst kalt zum Teil (der ungelöste Teil quillt gallertartig auf), warm fast vollständig, gibt eine gelbe Lösung und feste Lackschichten.	löst in der Kälte zum größten Teil. Lösung braungelb, wird beim Erhitzen braun.
Kaurikopal .	löst kalt teilweise (Rest quillt auf), in der Wärme vollkommen, Farbe lichtgelb, Lack klar.	löst fast vollkommen, die Lösung ist braungelb und wird beim Erhitzen braun.
Bernstein . .	löst teilweise sehr langsam, Lösung gelb.	löst nur wenig, beim Erhitzen färben sich die Bernsteinstücke braun.

3. Kennzahlen der wichtigsten Harze.

	S. Z.	V.Z.	D.Z.	H.Z.	G.V.Z.	J Z.	M.Z.
Akaroid, rot	60 - 100	160—200	75—125	—	—	150—185	60—70
„ gelb	125—140	200—225	70—90	—	—	75—110 (160/192)	25—35
Ammoniakum	90—105	—	—	—	—	—	8—11
Asant	65—80	120—185	80—130	—	—	—	7—18
Benzoe, Siam	12.—170 (über 140)	170—240 (m. üb. 210)	50—75	—	—	—	28—43
„ Sumatra	95—190 (100—130)	180—230	50—125	—	—	—	13—25
Bernstein	15—35	87—125	69—91 (70—80)	—	—	50—75	—
Dammar	20—60 (unter 35)	30—70	9—18	—	—	50—70	0
Drachenblut	—	—	—	80—119 sokotr. 81/87	87/173 92/95	—	25—34
Elemi, weich	18—34 (um 25)	25—60 (unter 40)	6—25 (unter 20)	—	—	40—80	0—2,5
„ hart	19—55 (unter 30)	28—72 (unter 65)	12—46 (unter 22)	—	—	—	—
Euphorbium	12—25	70—82	52—65	71—78	82—91	—	0—3
Galbanum	21—64 (ind.)	—	—	107—123	116—136	—	3—7
Guajak	70-100 (ind.)	—	—	—	—	—	74—84
Gummigutt	71—86	—	—	105—116	122—139	—	0—4
Gurjunbalsam	5—15	9—32	3—17	—	—	—	—

3. Kennzahlen der wichtigsten Harze (Fortsetzung).

	S. Z.	V. Z.	D. Z.	H. Z.	H. V. Z.	J. Z.	M. Z.
Jalape	26—29	234—246 ? (125—140)	207/217 210/226 ?	—	—	—	—
Kanadabalsam	82—88	86—100	4—16	—	—	—	—
Kolophonium	140—185	145—195	5—35	100—2 0	—	—	0
Kopaivabalsam, Para	40—62 (auch bis 81)	30—71	2—18	—	...	—	—
„ Marakaibo	75—85	80—90	3—6	—	—	—	--
Kopale							
Angola	127—144	140—160	0—20	—	—	130-136 ? (60)	—
Benguela	—	—	—	—	—	—	—
Borneo	140—150	180—190	40—50	—	—	—	—
Brasil	ca. 120	ca. 140	ca. 20	—	—	—	—
Kauri	50—115 (65—75)	75—120 (75—85)	6—30 (10—15)	—	—	75-160 ? (46)	—
Kolumbia	ca. 100	ca. 110	ca. 110	—	—	—	—
Kongo	100—150 (120—140)	110—160 (195 ?)	10—25 (40 ?)	—	—	120-160 ? (60)	—
Loango	ca. 125	ca. 150	ca. 25	—	—	ca. 60	—
Madagaskar	78	—	—	—	—	—	—
Manila, weich	120—160	140—230	40—108 (60—80)	—	—	60 125	—
„ hart	110—150	130—180	10—60 (über 30)	—	—	50—100	—
Sansibar	35—95 (über 60)	60—100 (75—90)	10—25	—	—	ca. 120	—

3. Kennzahlen der wichtigsten Harze (Fortsetzung).

	S. Z.	V. Z.	D. Z.	H. Z.	C. V. Z.	J. Z.	M. Z.
Sierra-Leone	80—135 (110—120)	130—160	20—45	—	—	90—115? (65)	—
Singapore	130—150	180—195	40—55	—	—	—	—
Mastix	50—75	80—105	25—40	—	—	60—130? (70—90)	0—2
Myrrhe, Bisabol	ca. 20	ca. 146	ca. 126	—	—	—	—
„ Heerabol	ca. 25	ca. 229	ca. 204	—	—	—	13,2/13,6
Perubalsam	40—60 (über 68)	220—270 (über 270)	155—206	—	—	40—43	16—23
Sandarak	95—160	145—185 (über 165)	30—55	—	—	55—90	0 (?)
Schellack	40—70 (55—65)	185—225 (155—210)	135—190 (150—170)	—	—	5—25 (über 10)	—
Styrax	55—75	100—140	35—75	—	—	—	0—5
„ gereinigt	70—90	135—180	50—120	—	—	—	—
Terpentin, gewöhnlicher	108—145 (110—125)	105—180 (115—130)	2—60 (5—20)	—	—	—	—
„ feiner	65—100 (um 75)	85—180 (110/130)	0—55 (über 35)	—	—	—	—
Tolubalsam	ca. 115—160	155—180	30—40	—	—	—	41—47
Weihrauch	32—35 (beste Sorte: 40—50)	140—230	110—170	—	—	—	5—6,5

4. Indirekte Säurezahlen einiger Kopale

nach Worstall.

Harzart	S.Z.	J.Z.	S.Z. J.Z. (Mittelwert)
Manilakopal	146—199	148—104	304
Pontianak*)	135—148	142—119	275
Sansibar (rein weiß)	79	123	212
„ (gelblich)	104	115	219
Mozambique-Kopal (weiß) . . .	80	136	216
Madagaskar- „ (gelblich) . .	95	126	221
Westafrikanische Kopale . . .	108—116	143—140	
Kongo	150	122	
Angola rot, ausgesucht . . .	143	130	
Benguela	139	142	
Angola weiß, ausgesucht . . .	127	136	
Sierra-Leone	118—114	105—102	
Brasilianischer Kopal . . .	131—149	123—134	
(Abstammung unbekannt)			
Dammar Padang	24	116	
„ Singapore	55	104	
„ Batavia	24—50	117—103	

*) In seinen physikalischen Eigenschaften zwischen Kauri und Manila stehend, was auch den ermittelten chemischen Kennzahlen entspricht.

5. Physikalische Daten wichtiger Harze.

	Dichte: (15°)	Brechungsindex	Schmelzpunkt	Dielektrizitätskonstante
Akaroid . . .	—	1,655 - 1,662	—	
Benzoe, Siam .	1,15-1,17 (Sumatra: 1,2-1,55)	1,537—1,540	75—90°	
Bernstein . .	ca. 1,05-1,095	ca. 1,532	280—320° [1]	2,8
Dammar . . .	1,03—1,05	1,540	160—170 [2]) Erw.P. 75-100°	
Drachenblut . .	—	1,671	ca. 70°	
Elemi, weich	1,018—1,09	1,525—1,559	—	
„ hart . .			ca. 120° [3])	
Guajak. . . .	1,22—1,25	1,615	etwa 90—95°	
Gummigutt . .	—	1,603	—	
Gurjunbalsam .	0,944—0,952 [4])	1,513—1,518	—	
Jalape	1,143 - 1,151	—	—	
Kanadabalsam .	0,985-0,999	1,519—1,526	—	
Kolophonium .	1,07—1,09 [5])	1,545—1,555	ca. 100-130°, Erw.P. 60-80°	2,55/3,1
Kopaivabalsam, Para	0,92—0,98	—	—	
Kopaivabalsam, Marakaibo .	0,98 0,99	—	—	
Kopale [6])				
Angola . . .	1,055—1,068	1,526—1,576	> 300° [7]), Erw.P. ca. 125°	
Benguela . .	ca. 1,058	—	um 165°	
Brasil . . .	1,018 - 1,069	—	100-115°, Erw.P. 75-80°	
Kauri . . .	1,03—1,05	—	115-165°, Erw.P. ca. 110°	
Kongo . . .	ca. 1,06	—	um 195°	
Madagaskar .	ca. 1,05—1,60	—	> 300°	
Manila, weich	1,06—1,069	—	um 120°, Erw.P. um 100° [8])	
„ hart	ca. 1,065	—	um 190°, Erw.P. 120°	
Sansibar . .	1,058—1,067	—	> 300°, Erw.P. 140-160°	
Sierra Leone	ca. 1,065—1,072	—	— Erw.P. 110-130°	
Mastix	1,04—1,07	1,539—1,550	105-120°, [10]) Erw.P. 90-95°	
Perubalsam . .	1,14—1,158 [9])	1,588-1,595 (25°)	—	
Sandarak . . .	1,05—1,09	ca. 1,541	ca. 145—148°	
Schellack . . .	1,035—1,14	ca. 1,548	ca. 115—120°	3,1 (2,74/3,73)
Styrax	1,118—1,21 [11])	—	—	
Terpentin, gew.	0,86—1,1	—	—	
„ feiner	ca. 1,09—1,19	—	—	
Tolubalsam . .	ca. 1,09—1,11	—	—	
Weihrauch . .	—	ca. 1,582	—	

[1]) Auch 350° wird angegeben, Zersetzung bei 380° (Marcusson und Winterfeld, Kunststoffe 1911, 281).
[2]) Sumatra-Dammar höher, bis zu 190°.
[3]) Schmp. des ölfreien Harzes.
[4]) Nach Flückiger: 0,947—0,964.
[5]) Meist um 1,07.
[6]) S. auch Seite 177.
[7]) Weisser Angolakopal auch um 100° (?).
[8]) Verfasser fand auch viel tiefer liegende Schmelzpunkte bis ca. 80°—85° hinab.
[9]) S. auch Seite 214.
[10]) Meist um 107°.
[11]) Gereinigt: 1,09—1,114.

Nachträge.

1. Kopal.

Scheiber und Nouvel[1]) bestimmten die Säurezahlen einiger Kopale nach dem „Ausschmelzen":

Sansibarkopal	etwa 16
Kongokopal	„ 65
Manilakopal, hart	„ 80—90
Borneo, kauriartig	„ 16
Kauri	„ 30—35

2. Bdellium.

M. Labrande[2]) fand folgende Kennzahlen:

d_{15}=1,276; Erweichungspunkt 80/83°; S.Z. 84/90; V.Z. 116; J.Z. 140; [α]D=—35°. Er isolierte je eine Harzsäure mit alkoholunlöslichem, bzw. löslichem Bleisalz mit der Säurezahl 112 bzw. 135.

3. Labdanum.

Nach A. Müller wird dieses Harz in der Parfümerie benutzt[3]).

4. Dammar.

α-Dammar-Resen (alkohollöslich) hatte nach W. Küster[4]) Schmelzpunkt 55°. Es enthielt ca. 2,5% Methonyl. Beim Erhitzen entwich ein Gas, das CO enthielt (s. u.). Die Analyse ergab die Formel $(C_{18}H_{38}O)x$. β-Dammarresen (Rückstand der Aetherextraktion des Alkoholunlöslichen) hatte den Schmelzpunkt 210—225°. Nach der Analyse ist die Formel $C_{21}H_{35}O$. Der Körper entwickelt beim Erwärmen CO. Bei Abzug von CO ergibt sich die Formel eines Kohlenwasserstoffes, ähnlich dem β-Drachen von Zinke. (Küster übersieht, daß die Formel wegen der ungeraden Anzahl H-Atome nicht richtig sein kann).

Das Dammarharz löste sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen dunkler wurde und grüne Fluoreszenz hatte. Die Chloroformlösung des Harzes, mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, ergab einen orangeroten Ring, der blutrot wurde.

---

[1]) Nach Scheiber, Lacke und ihre Rohstoffe 1926.
[2]) M. Labrande, Ann. Musée Colon. Marseille 1925, Nr. 1.
[3]) A. Müller, Deutsche Parfumerieztg. 13, 214.
[4]) W. Küster (nach Versuchen von H. Mühlschlegel) und Festschrift Alexander Tschirch 1926, 136 nach Zentrbl. 1927, I, 2727.

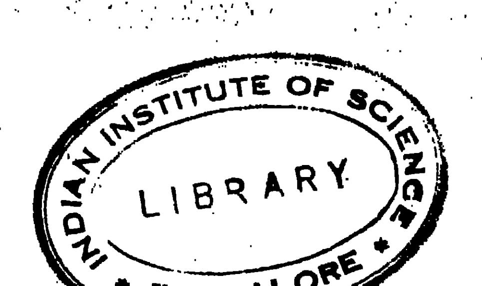
Zu Seite 260:

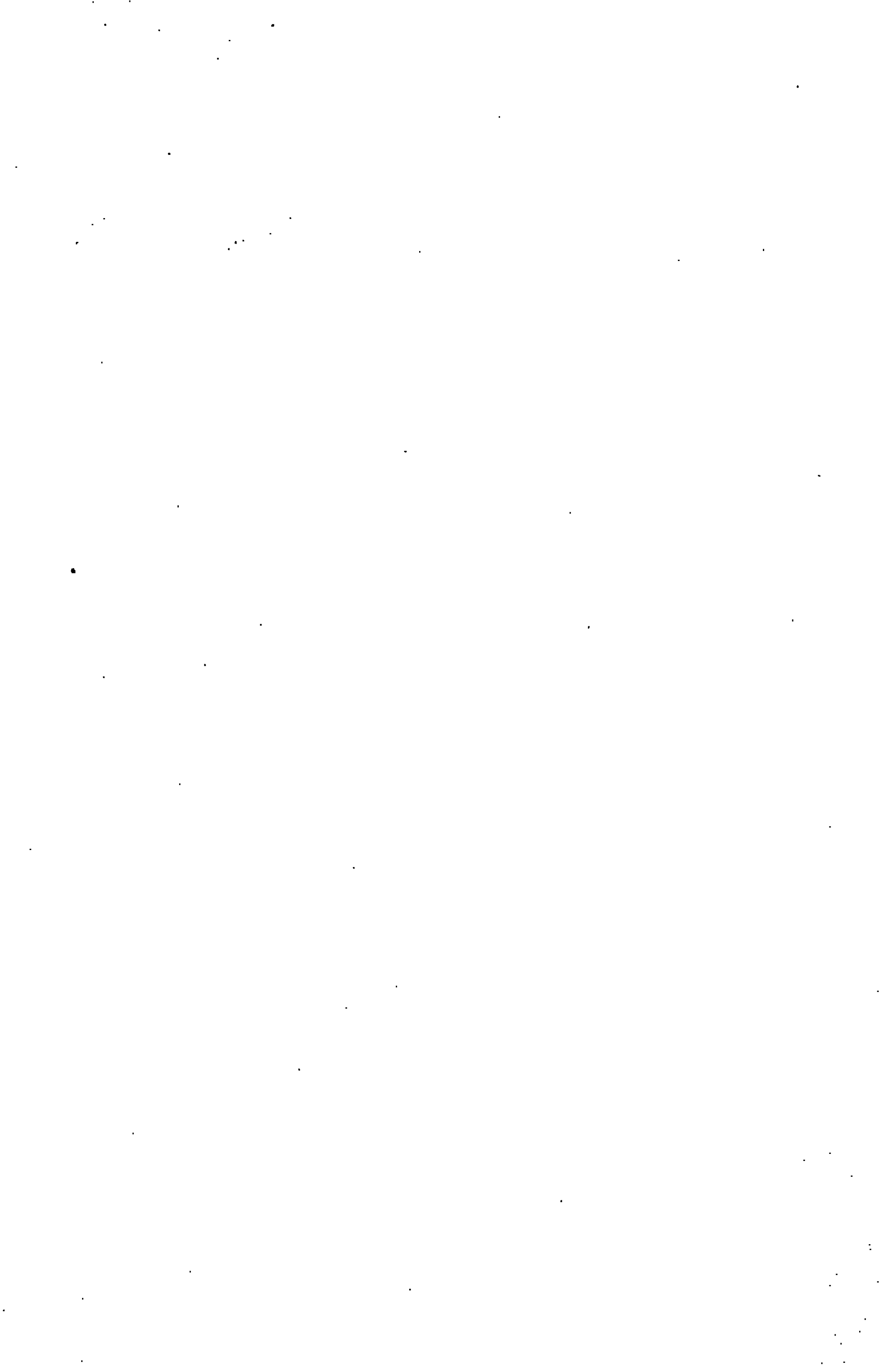
Die Frage, ob es sich bei den von Zinke und Unterkreuter isolierten isomeren Amyrilenen um zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe handelt, dürfte noch nicht entschieden sein, da nach der Schmelzpunktbestimmung der eine dieser Körper wohl kaum rein gewesen ist.

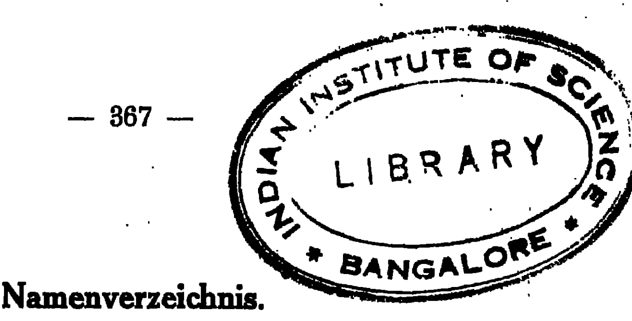
5. Zum Kapitel „Abietinsäuren" S. 17.



Abietinsäurekristalle.







Namenverzeichnis.

Sch

T

U

V

W

Z

Sachverzeichnis.

F

G

H

I

P

R

S

Sch

St

U

V

W

X

Y

Z

